

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202292645** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.12.07

(22) Дата подачи заявки
2021.03.31

(51) Int. Cl. *C10G 3/00* (2006.01)
C10G 45/64 (2006.01)
C10G 47/02 (2006.01)
C10G 65/14 (2006.01)

(54) СЕЛЕКТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЛЕГКОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО БЕНЗИНА

(31) 63/005,852; 20179758.6

(32) 2020.04.06; 2020.06.12

(33) US; EP

(86) PCT/EP2021/058423

(87) WO 2021/204621 2021.10.14

(71) Заявитель:
ТОПСЕЭ А/С (DK)

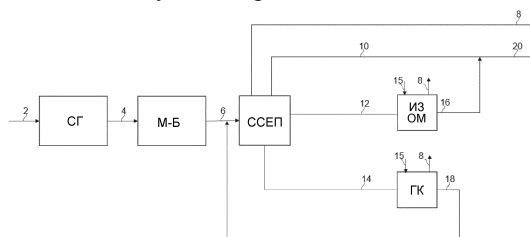
(72) Изобретатель:

Хидальго Вивас Ангелика (DK),
Расмуссен Хенрик Уолтерс (US),
Меньён Иан, Алкильде Оле Фрей,
Кнудсен Арне (DK)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение касается технологической установки и способа производства синтезированного бензинового продукта из смеси синтетических углеводородов, полученной из смеси реакционноспособных оксигенатов, включающего следующие этапы: а) разделение синтетической углеводородной смеси, по меньшей мере, на легкую углеводородную фракцию и высококипящую углеводородную фракцию, причем высококипящая фракция содержит по меньшей мере 80% молекул, содержащих 10 или более атомов углерода, присутствующих в углеводородной смеси, и менее 20% молекул, содержащих ровно 9 атомов углерода, присутствующих в синтетической углеводородной смеси, б) направление по меньшей мере некоторого количества указанной высококипящей углеводородной фракции в качестве сырья для гидрокрекинга для контакта с материалом, каталитически активным при гидрокрекинге, при эффективных условиях гидрокрекинга с получением потока углеводородов для гидрокрекинга, причем по меньшей мере некоторое количество указанного потока углеводородов, прошедшего гидрокрекинг, при необходимости после дополнительной гидрообработки смешивают по меньшей мере с некоторым количеством указанной легкой углеводородной фракции с получением указанного синтезированного бензинового продукта, имеющего показатель T_{90} в соответствии с ASTM D86, который ниже T_{90} в соответствии с ASTM D86 указанной смеси синтетических углеводородов, например, на 10 или 20°C ниже, с сопутствующим преимуществом такого способа, заключающемся в снижении верхней температуры кипения синтезированного бензинового продукта путем гидрокрекинга углеводородов C10 и C11, особенно двухкольцевых ароматических углеводородов, с одновременным сведением до минимума потери выхода бензинового продукта.



A1

202292645

202292645

A1

Селективное производство легкого синтетического бензина

Настоящее изобретение относится к способу и технологической установке для производства бензинового продукта с низким содержанием высококипящих углеводородов из метанола и других оксигенатов, которые в при необходимости могут быть получены из синтез-газа.

Производство синтетического бензина из метанола и других легко поддающихся превращению оксигенатов (метанол в бензин, М-Б), полученных с использованием синтез-газа из ископаемых или возобновляемых источников или другого происхождения, приводит к получению продукта, отлично подходящего для использования в качестве бензина, но имеющего кривую перегонки, которая по сравнению с типичным фракционированным ископаемым сырьем содержит больше высококипящих углеводородов.

Кроме того, здесь могут быть хвосты дистилляции, которые содержат большое количество диароматических углеводородов, например, замещенных нафталинов, и других двухкольцевых структур, например, замещенных инденов, которые имеют тенденцию к образованию отложений при сгорании и/или к выбросу частиц в двигателе транспортного средства. Поэтому вводятся ограничения на количество высококипящих углеводородов в бензине. Они реализуются за счет ввода ограничений по T_{90} (температура, при которой испаряется 90 мас.% бензина) и ТКК (точка конца кипения), например, положением США ASTM D4814-20, Европейскими спецификациями EN 228/2012-A1-2017 и Китайскими спецификациями GB 17930-2016. Распределение продуктов процесса М-Б по кинетическим параметрам и равновесию обычно будет определяться количеством продукта, кипящего при температуре выше 190°C , что может быть близко или к этим нормам по высококипящим углеводородам в бензине или даже будет не соответствовать им. Самую тяжелую фракцию продукта можно было бы отделить фракционированием и использовать в процессе для получения мазута, однако такой вариант сопряжен с упущенной выгодой. Вместо этого в настоящее время установлено, что селективный гидрокрекинг тяжелой фракции бензина может оказаться рентабельным способом приведения продукта в соответствие с ограничительными нормами. Селективный гидрокрекинг может выполнять

посредством рециркуляции и/или за счет сочетания выбора катализатора и условий реакции. Можно дополнительно настроить параметры процесса для селективной изомеризации с целью повышения октанового числа продукта.

В дальнейшем термин «эффективные условия реакции» будет использоваться для обозначения таких условий, как давление, температура и объемная скорость, при которых, если не указано иное, в результате указанной реакции конвертируется не менее 10% сырья.

Ниже по тексту термин «мас.ч./млн» используют для обозначения весовых частей на миллион.

Далее по тексту термин C_n будет использоваться для обозначения углеводородов, содержащих точно число n атомов углерода, т.е. C_{10} обозначает углеводороды, содержащие ровно 10 атомов углерода. Аналогичным образом C_{n+} будет использоваться для обозначения углеводородов, содержащих, по меньшей мере, число n атомов углерода, т.е. C_{10+} обозначает углеводороды, содержащие, по меньшей мере, 10 атомов углерода.

В целом, если не указано иное, точки кипения определяются в соответствии с ASTM D86. В этом отношении T_n следует использовать для обозначения температуры, при которой n мас.% было перегнано в оборудовании, которое определено в ASTM D86, например, T_{90} – это температура, при которой объем перегонки составил 90 мас.% углеводородной смеси.

Далее по тексту синтетические углеводороды относятся к углеводородам, полученным из реакционноспособных оксигенатов, таких как метанол, этанол и диметиловый эфир, которые подходят для использования в бензине. В результате выполнения процесса синтеза получают сырой синтетический бензин с большим содержанием моноароматических соединений, как, например, по меньшей мере, 20 мас.% и, как правило, более 25 мас.%. Но при этом в нем содержится лишь небольшое количество нормальных парафинов (менее 5 мас.%), значительное количество изопарафинов (например, от 20 мас.% до 50 мас.%) и олефинов (менее 15 мас.%). Для сравнения, углеводороды, синтезированные методом Фишера-Тропша, будут содержать весьма незначительное количество ароматических соединений (менее 15 мас.%), а продукты пиролиза будут содержать большие количества олефинов (выше 15 мас.%) и диолефинов.

Сырой синтетический бензин, как правило, разделяют на легкую фракцию и тяжелую фракцию C8+ или C9+, которая характеризуется высоким содержанием моноароматических соединений, как, например, по меньшей мере, 50 мас.% и, как правило, более 80 мас.%. Но при этом в ней содержится лишь небольшое количество нормальных парафинов (менее 1 мас.%), умеренное количество изопарафинов (например, от 5 мас.% до 10 мас.%) и немного олефинов (менее 5 мас.%), а также в ней практически нет диолефинов. Тяжелая фракция, как правило, может также характеризоваться ароматическими соединениями C9, в которых преобладает 1,2,4-триметилбензол (концентрация 1,2,4-триметилбензола превышает 20 мас.%, а соотношение 1,2,4-триметилбензола к 1,2,3-триметилбензолу составляет более 6:1 и, как правило, более 50:1, в отличие от бензина из ископаемого топлива, где соотношение составляет около 4:1).

Сырой синтетический бензиновый продукт, в частности, при синтезе из реакционноспособных оксигенатов, как правило, может отличаться высоким содержанием метанола и/или диметилового эфира, также может характеризоваться ароматическими соединениями C10, в которых преобладает 1,2,4,5-тетраметилбензол (концентрация 1, 2,4,5-тетраметилбензола составляет более 6 мас.%, а отношение к другим тетраметилбензолам составляет более 10:1 и, как правило, более 20:1, в отличие от бензина из ископаемого топлива, где тетраметилбензол в значительных количествах не присутствует).

Соединение 1,2,4-триметилбензол также называют псевдокумолом. Соединение 1,2,3-триметилбензол также называют гемимеллитолом. Соединение 1,3,5-триметилбензол также называют мезитилом. Соединение 1,2,4,5-триметилбензол также называют дуролом.

В своем широком аспекте настоящее изобретение относится к способу производства синтезированного бензинового продукта из смеси синтетических углеводородов, полученной из смеси реакционноспособных оксигенатов, включающему следующие этапы:

- а. разделение синтетической углеводородной смеси, по меньшей мере, на легкую углеводородную фракцию и высококипящую углеводородную фракцию, причем высококипящая фракция содержит, по меньшей мере, 80% молекул, содержащих 10 или более атомов углерода, присутствующих в углеводородной смеси, и менее 20% молекул,

содержащих ровно 9 атомов углерода, присутствующих в синтетической углеводородной смеси,

- b. направление, по меньшей мере, некоторого количества указанной высококипящей углеводородной фракции в качестве сырья для гидрокрекинга для контакта с материалом, каталитически активным в гидрокрекинге, при эффективных условиях гидрокрекинга с получением потока углеводородов для гидрокрекинга,

причем, по меньшей мере, некоторое количество указанного потока углеводородов, прошедшего гидрокрекинг, при необходимости, после дополнительной гидрообработки смешивают, по меньшей мере, с некоторым количеством указанной легкой углеводородной фракции с получением указанного синтезированного бензинового продукта, имеющего показатель T_{90} в соответствии с ASTM D86, который ниже T_{90} в соответствии с ASTM D86 указанной смеси синтетических углеводородов, например, на 10°C или 20°C ниже, с сопутствующим преимуществом такого способа, заключающемся в снижении верхней температуры кипения синтезированного бензинового продукта путем гидрокрекинга углеводородов C_{10} и C_{11} , в частности, двухкольцевых ароматических углеводородов, с одновременным сведением до минимума потери выхода бензинового продукта.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения исходное сырье для изомеризации, которое представляет собой некоторое количество синтетической углеводородной смеси, направляют для контакта с материалом, каталитически активным для изомеризации при действующих условиях изомеризации, и причем исходное сырье для изомеризации содержит, по меньшей мере, 70% молекул, содержащих ровно 9 атомов углерода смеси синтетических углеводородов, с сопутствующим преимуществом, заключающемся в повышении октанового числа смеси синтетических углеводородов за счет превращения псевдокумола в мезитилен.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения на ароматические соединения, содержащие 10 или более атомов углерода в сырье для изомеризации, приходится менее 5%, 10% или 20% ароматических соединений, содержащих 10 или более атомов углерода в смеси синтетических углеводородов, в результате чего получают преимущество, заключающееся в том, что, когда в

сырье для изомеризации присутствует минимум ароматических соединений C10+, большая часть находится во фракции высококипящих углеводородов, благодаря чему селективное разделение максимально увеличивает количество высококипящих углеводородов, подлежащих гидрокрекингу.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения действующие условия гидрокрекинга включают температуру в диапазоне 250 - 400 °С, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8, при необходимости, вместе с промежуточным охлаждением путем быстрого охлаждения с использованием водорода, исходного сырья или продукта, при этом материал, обладающий каталитической активностью при гидрокрекинге, содержит (а) один или более активных металлов из группы платины, палладия, никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, (b) кислотную подложку, содержащую один или более материалов, проявляющих активность к крекингу, таких как аморфные кислотные оксиды и молекулярные сита, и (с) огнеупорную подложку, такую как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана или их комбинации, в результате чего в качестве преимущества такие условия процесса могут отлично использоваться для снижения температуры кипения углеводородной фракции с высокой точкой кипения. Аморфные кислотные оксиды, проявляющие активность к крекингу, могут быть представлены алюмосиликатом, а примеры молекулярных сит, проявляющих активность к крекингу, включают сита, имеющие такую топологию, которая соответствует требованиям по MFI, BEA и FAU. Как правило, условия выбирают таким образом, чтобы количество материала, кипящего при температуре выше 190°C, в указанной фракции потока углеводородов гидрокрекинга уменьшалось, по меньшей мере, на 20 мас.%, 50 мас.% или 80 мас.% или более по сравнению с указанным сырьевым потоком установки гидрокрекинга.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения указанный один или более активных металлов указанного материала, каталитически активного при гидрокрекинге, выбирают из группы, состоящей из никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, и сырье для гидрокрекинга, которое вступает в контакт с материалом, каталитически активным при гидрокрекинге, содержит, по меньшей мере, 50 мас.ч./млн серы, с сопутствующим преимуществом,

закключающемся в том, что такой материал, который каталитически активен при гидрокрекинге, имеет низкую стоимость.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения указанный один или более активных металлов указанного материала, каталитически активного при гидрокрекинге, выбирают из группы, состоящей из платины и палладия, и сырье для гидрокрекинга, которое вступает в контакт с материалом, каталитически активным при гидрокрекинге, содержит, по меньшей мере, 50 мас.ч./млн серы, с сопутствующим преимуществом, заключающемся в том, что такой материал, который каталитически активен при гидрокрекинге, имеет высокую селективность.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения указанные условия процесса гидрокрекинга выбирают таким образом, что соотношение между углеводородами, содержащими ровно 10 атомов углерода, в потоке углеводородов гидрокрекинга и исходным сырьем для гидрокрекинга составляет менее 20%, с сопутствующим преимуществом такого гидрокрекинга с высокой степенью конверсии, заключающемся в упрощении процесса за счет отсутствия контура рециркуляции.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения способ также включает этап, на котором некоторое количество указанного потока углеводородов, прошедших гидрокрекинг, при необходимости, после фракционирования направляют в виде рециркулируемого потока углеводородов, прошедших гидрокрекинг, по ходу процесса перед указанным материалом, который каталитически активен при гидрокрекинге, с сопутствующим преимуществом, заключающемся в способности в процессе рециркуляции обеспечить высокую общую степень конверсии гидрокрекинга, но при этом поддерживать умеренные условия, а следовательно и умеренную конверсию за каждый прогон.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения условия этапа гидрокрекинга и количество рециркулируемого потока углеводородов являются таковыми, что отношение массы углеводородов, содержащих, по меньшей мере, 11 атомов углерода в синтетическом бензине, к массе углеводородов, содержащих, по меньшей мере, 11 атомов углерода в смеси синтетических углеводородов, составляет менее 5%, с сопутствующим

преимуществом, заключающемся в способности в процессе рециркуляции обеспечить высокую общую степень конверсии гидрокрекинга, но при этом поддерживать умеренные условия, а следовательно и умеренную конверсию за каждый прогон.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения условия изомеризации включают температуру в диапазоне 250 - 350°C, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8, и причем материал, обладающий каталитической активностью при изомеризации, включает один или более активных металлов, выбранных из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, одну или более кислотных подложек, предпочтительно молекулярные сита, например, которые имеют топологию, выбранную из группы, включающей MFI, FAU, BEA, MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT, а также аморфную огнеупорную подложку, содержащую один или более оксидов из группы, включающей оксид алюминия, оксид кремния и оксид титана, с сопутствующим преимуществом, заключающемся в том, что такие условия процесса и каталитически активные материалы очень хорошо подходят для эффективной конверсии, в частности, в случае конверсии псевдокумола в мезитилен. Как правило, количество псевдокумола в указанном потоке изомеризованных углеводородов уменьшается, по меньшей мере, на 20 мас.%, 50 мас.% или 80 мас.% или более по сравнению с указанной среднекипящей углеводородной фракцией.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения указанный один или более активных металлов указанного материала, каталитически активного при изомеризации, выбирают из группы, состоящей из никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, и сырье для гидрокрекинга содержит, по меньшей мере, 50 мас.ч./млн серы, с сопутствующим преимуществом, заключающемся в том, что такой материал, который каталитически активен при изомеризации, имеет низкую стоимость.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения указанный один или более активных металлов указанного материала, каталитически активного при изомеризации, выбирают из группы, состоящей из платины и палладия, и сырье для гидрокрекинга содержит, по меньшей мере, 50 мас.ч./млн серы, с сопутствующим преимуществом, заключающемся в том, что

такой материал, который каталитически активен при изомеризации, имеет высокую селективность.

Еще один аспект изобретения относится к способу производства синтезированного бензинового продукта из сырья, содержащего метанол, при этом указанный способ включает следующие этапы: направление содержащего метанол потока для контакта с материалом, каталитически активным при конверсии метанола в бензин с получением сырого синтезированного бензина;

стабилизация указанного сырого синтезированного бензина путем отделения фракции с температурой кипения ниже 40°C от сырого синтезированного бензина с получением смеси синтетических углеводородов,

и направление указанной смеси синтетических углеводородов для вступления в реакцию в соответствии с описанным выше способом, с сопутствующим преимуществом такого способа, заключающемся в обеспечении эффективной конверсии метанола в синтезированный бензин, соответствующий строгим требованиям технических характеристик кривой дистилляции.

Еще один аспект изобретения относится к технологической установке для производства синтезированного бензинового продукта, включающей секцию синтеза углеводородов, имеющую входное отверстие для подачи кислорода и выходное отверстие для отвода синтетических углеводородов, секцию разделения, имеющую входное отверстие и, по меньшей мере, выходное отверстие для отвода газовой фракции, выходное отверстие для отвода легких углеводородов и выходное отверстие для отвода тяжелых углеводородов, при этом устройство секции разделения обеспечивает сообщение по текучей среде с выходным отверстием для отвода синтетических углеводородов, выходное отверстие для тяжелых углеводородов выполнено с возможностью сообщения по текучей среде с входным отверстием секции гидрокрекинга, выходное отверстие секции гидрокрекинга и выходное отверстие для легких углеводородов выполнены с возможностью сообщения по текучей среде с выходным отверстием для отвода синтезированного бензинового продукта, и при этом секция разделения выполнена с возможностью отделения углеводородов, содержащих, по меньшей мере, 10 атомов углерода, которые направляют к выходному отверстию для отвода тяжелых углеводородов, с сопутствующим преимуществом, заключающемся в высокой эффективности

такой технологической установки при производстве синтетического бензина с умеренной конечной температурой перегонки.

Конверсию метанола или смесей метанола и диметилового эфира в бензин обычно называют процессом переработки метанола в бензин (М-Б), в ходе которого метанол синтезируют из синтез-газа, который может быть получен газификацией твердого углеродсодержащего материала или риформингом жидких или газообразных углеводородов, как правило, природного газа. Синтез бензина выполняют в хорошо известных реакторах с неподвижным и/или псевдосжиженным слоем и обычно проводят при давлении 10 - 40 бар и температуре 280 - 450°C, предпочтительно 300 - 430°C. Поток на выходе из секции синтеза бензина, обогащенный бензиновыми компонентами и водой, легкими олефиновыми углеводородами, метаном и парафинами, охлаждают и направляют на трехфазный сепаратор, где происходит разделение неполярной фазы, включающей углеводороды, полярной фазы с содержанием воды, насыщенных кислородом побочных углеводородных продуктов и не вступивших в реакцию оксигенатов, а также газовой фазы, включающей неконденсирующиеся вещества (H_2 , CO , CO_2 и т.д.), легкие фракции (CH_4 , C_2H_6) и легкие олефины. Неполярную фазу обычно разделяют на продукционный поток и поток рециркуляции.

Синтетический неочищенный бензин обычно подают в установку дегазации для удаления топливного газа и фракции СНГ, а также летучих побочных продуктов, растворенных в неочищенном бензине, для производства стабилизированного синтетического бензина. Эта установка дегазации может быть как автономной, так и интегрированной в другие средства сепарации для работы с синтетическим бензином.

Хотя конверсию метанола или смесей метанола и диметилового эфира в бензин обычно называют процессом переработки метанола в бензин, довольно легко в рамках процесса М-Б конверсию могут проходить и отличные от метанола кислородсодержащие углеводороды (оксигенаты). Помимо желаемой доли бензиновых продуктов, в частности, $+C_{5+}$, и попутно образующейся воды, синтез бензина приводит к получению некоторых побочных продуктов, таких как олефины, парафины, метан и продуктов термического крекинга (водород, CO , CO_2). Последующее разделение и/или дистилляция обеспечивает повышение качества сырой смеси углеводородных продуктов до уровня пригодного к

использованию бензина. Очевидно, что для достижения надлежащих экономических параметров процесса желательно обеспечить высокий выход пригодных к использованию бензиновых продуктов.

Синтез-газ для реакции с образованием реакционноспособных оксигенатов для процесса М-Б может быть получен путем газификации твердого углеродсодержащего материала с применением процессов, хорошо известных специалистам в данной области. Эти процессы предусматривают газификацию углеродных материалов, таких как уголь, углеводороды (как правило, тяжелые) углеводороды, твердые отходы и биомасса, а также риформинг углеводородов, использование газообразных отходов коксовой печи, биогаза или комбинации потоков, богатых оксидами углерода и водородом, например, полученных в результате электролиза. В качестве альтернативы синтез-газ может быть получен путем риформинга жидких или газообразных углеводородов, как правило, природного газа.

Секция синтеза для производства легко конвертируемых оксигенатов может включать одностадийный синтез метанола, двухстадийный синтез метанола, двухстадийный синтез метанола с последующим синтезом диметилового эфира или этап синтеза метанола с последующим комбинированным этапом синтеза метанола и диметилового эфира и этапа синтеза диметилового эфира или одностадийный комбинированный синтез метанола и диметилового эфира. Следует понимать, что существует огромное количество возможных сочетаний средств совместной подачи в контур синтеза метанола и диметилового эфира и схем синтеза метанола или метанола и диметилового эфира. Поэтому, любые сочетания, которые могут быть придуманы, следует рассматривать как варианты осуществления настоящего изобретения.

Цеолитный катализатор, используемый для конверсии оксигенатов в бензиновые продукты, может представлять собой цеолит любого типа, в отношении которого известно, что он пригоден для превращения оксигенатов в углеводороды с температурой кипения бензина. Предпочтительными типами являются те, которые имеют молярное отношение оксида кремния к оксиду алюминия, по меньшей мере, 12 и размеры пор, образованные кольцами, имеющими до 12 членов, предпочтительно 10-членными кольцами. К примерам таких цеолитов можно отнести цеолиты, имеющие одну из топологий: MFI, MEL,

MTW, MTT, FER, такие как ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35 и ZSM-38. Их производство хорошо известно специалистам в данной области, а катализаторы доступны в свободной продаже. Особенно предпочтительным является ZSM-5 в его водородной форме, т.е. HZSM-5.

По сравнению с нефтью, полученной путем гидроочистки ископаемых углеводородов, синтетический бензин имеет другое распределение углерода, что приводит к получению несколько более тяжелых продуктов, как правило, с меньшим количеством углеводородов C6 и C7, а также с высоким содержанием углеводородов C8, C9 и C10 и с присутствием углеводородов C11+ в диапазоне 2 - 5 мас.%, которые практически отсутствовали бы во фракционированных ископаемых водных продуктах. Еще одно различие между природой ископаемого и синтетического бензина заключается в том, что ископаемый бензин представляет собой смесь от 100 до 1000 различных молекул, тогда как синтетический бензин, хотя и является смесью сотен молекул, преимущественно состоит лишь из 10 разных молекул.

Углеводороды C11+ часто являются диароматическими соединениями и нежелательны в бензине из-за потенциального образования взвешенных частиц во время сгорания.

Обычным углеводородом C10 в синтезированном бензиновом продукте является дурен (1,2,4,5-тетраметилбензол), который имеет температуру плавления 79,2°C и температуру кипения 196°C. Высокая температура плавления является проблемной для конечного бензинового продукта, в частности, в условиях холодного климата. Другие тетраметилбензолы имеют гораздо более низкую температуру плавления и немного высокую температуру кипения.

Среди углеводородов C9 в синтезированном бензиновом продукте наиболее распространен псевдокумол (1,2,4-триметилбензол), тогда как изомер мезитилен (1,3,5-триметилбензол) встречается реже. Октановое число мезитилена равно 171, т.е. выше, чем октановое число 148 у псевдокумола, но температуры плавления и кипения аналогичны (мезитилен/псевдокумол т.пл. -45/-44°C и т.кип. 165/169°C соответственно).

Синтетический бензиновый продукт с более низким содержанием соединений C8+ был бы весьма предпочтительным, так как полученное

распределение температур кипения соответствовало бы ограничительным правилам по кривой дистилляции.

Процесс изомеризации для комбинированной конверсии псевдокумола в мезитилен и дуrola в изодурен был предложен в документе WO 2013/178375 A1. Этот процесс включает обработку тяжелой фракции синтетического бензина над катализатором изомеризации из сульфидированного никеля, включающим цеолит топологии MFI, такой как ZSM-5, который повышает селективность, обеспечивая благоприятную изомеризацию по сравнению с несulfидированным катализатором.

Тем не менее, этот процесс изомеризации не решит проблему ограничительных требований по кривой дистилляции, поскольку продукты изомеризации будут кипеть при тех же температурах, что и исходная молекула. Соединения C11+, которые являются основными составляющими хвоста перегонки синтетического бензина, обычно не превращают в более низкокипящие продукты в условиях изомеризации, описанных в WO 2013/178375 A1.

Другие способы улучшения хладотекучести синтетического бензина описаны в патенте США 4304951, целью которого является удаление дуrola (C10) путем направления высококипящего синтетического углеводородного продукта в реакцию гидроочистки, при которой менее 50% C10 проходят конверсию путем гидрокрекинга только высококипящей фракции. В этом патенте говорится о том, что, помимо защиты низкокипящей фракции, точка отсечки не является критическим параметром, но предпочтительна на уровне 177°C (350°F), и все эксперименты проводят на фракции, отделенной при 177°C, которая, соответственно, включает значительное количество соединений C9.

Еще один аспект, который следует учитывать при рассмотрении состава продукта процесса М-Б, заключается в том, что процесс синтеза М-Б на выходе обеспечивает получение продукта с четко определенным составом, в отличие от ископаемого бензина. Это имеет практическое значение, например, для процессов разделения, где кривая дистилляции по синтетическому бензину не является полунепрерывной, как в случае с ископаемым сырьем, и, следовательно, манипуляция путем фракционирования характеризуется меньшей гибкостью для синтезированного бензина по сравнению с ископаемым.

Чтобы уменьшить количество высококипящей фракции синтетического бензина, настоящее изобретение предлагает гидрокрекинг высококипящей фракции синтезированного бензинового продукта в процессе селективного гидрокрекинга, который превращает, по меньшей мере, некоторое количество диароматических соединений в моноароматические и деалкилирует многозамещенные моноароматические соединения в более низкокипящие, что делает среднюю и конечную части кривой перегонки продукта более светлой. Точку начала кипения (ТНК) тяжелой фракции, которая будет подвергаться селективному гидрокрекингу, выбирают/определяют с учетом оптимизации конверсии, которая необходима для соблюдения правил температуры перегонки наряду с минимизацией потерь октанового числа, вызванных реакциями деалкилирования и гидрирования.

Гидрокрекинг включает направление фракции высококипящего синтетического бензина для контакта с материалом, каталитически активным в процессе гидрокрекинга. Каталитически активный в процессе гидрокрекинга материал обычно содержит активный металл (который может представлять собой один или более сульфидированных неблагородных металлов, таких как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден, или восстановленные благородные металлы, такие как платина, палладий или их сплав), кислотную подложку (обычно молекулярное сито, проявляющее высокую активность при крекинге и имеющее такую топологию, как MFI, BEA, FAU и MOR, но также могут использоваться аморфные кислые оксиды, такие как алюмосиликат) и огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, кремния или титана или их комбинации). Каталитически активный материал может содержать дополнительные компоненты, такие как бор или фосфор.

Как правило, используют следующие условия: температура в диапазоне 250 - 430 °C, давление в диапазоне 20 - 100 бар и часовая объемная скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,3 - 10. Специалистам в данной области известно, что повышение температуры или снижение ЧОСЖ приводит к увеличению жесткости процесса и, таким образом, к конверсии путем гидрокрекинга, т.е. получают определенное количество продукта, имеющего более низкую молекулярную массу, чем исходное сырье. Поскольку гидрокрекинг является экзотермическим процессом, он может включать этап промежуточного охлаждения, например, путем

быстрого охлаждения с использованием холодного водорода, исходного сырья или продукта. Высококипящая фракция синтетического бензина, включая водородосодержащий газ, обычно направляют для контакта с каталитически активным материалом в процессе гидрокрекинга без дополнительной очистки. Если в качестве активного(ых) металла(ов) на материале, каталитически активном при гидрокрекинге, выступают неблагородные металлы, эта смесь углеводородов и водородосодержащего газа предпочтительно должна включать, по меньшей мере, 50 мас.ч./млн серы, а если это благородный металл, то уровень серы предпочтительно должен быть ниже 10 мас.ч./млн.

В дополнение к гидрокрекингу высококипящей синтетической бензиновой фракции фракционирование синтетического бензина также позволяет направить в процесс изомеризации среднекипящую фракцию синтетического бензина, состоящую из соединений C9 и в некоторой степени C10, причем указанные соединения вступают в реакции изомеризации для повышения октанового числа при минимальной потере выхода.

Материал, обладающий каталитической активностью при изомеризации, как правило, содержит активный металл (который в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно должен быть представлен сульфидированными цветными металлами, такими как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден, по отдельности или в сочетании, или одним или несколькими восстановленными металлами, такими как никель, платина и/или палладий), кислотную подложку (как правило, молекулярное сито с высокой конфигурационной селективностью и с такой топологией, как MFI, FAU, BEA, MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT) и, как правило, аморфную огнеупорную подложку (такую как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана или их комбинации). Конкретными примерами являются каталитически активные при изомеризации материалы, к которым можно отнести сульфидированный или восстановленный никель в сочетании с ZSM-5, восстановленный никель в сочетании с алюмосиликатом, сульфидированный никель-вольфрам в сочетании с γ -глиноземом, восстановленная платина в сочетании с ZSM-5, восстановленная платина в сочетании с цеолитом Y, причем все они находятся на подложке из аморфного материала, такого как оксид алюминия. Каталитически активный материал может содержать дополнительные компоненты, такие как бор или фосфор.

Как правило, изомеризация включает подачу промежуточного синтетического бензина для контакта с материалом, обладающим каталитической активностью при изомеризации. Как правило, используют следующие условия: температура в диапазоне 250 - 430 °С, давление в диапазоне 50 - 100 бар и часовая объемная скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,3 -8. Специалистам в данной области известно, что повышение температуры или снижение ЧОСЖ приводит к увеличению жесткости процесса и, таким образом, к конверсии путем изомеризации. Изомеризация является по существу термически нейтральной и потребляет только водород в побочных реакциях гидрокрекинга, поэтому в реактор изомеризации добавляют лишь небольшое количество водорода. Если активный металл на каталитически активном при изомеризации материале находится в элементарной форме, то исходное сырье для изомеризации должно содержать потенциальные каталитические яды только в низких концентрациях, таких как уровни серы ниже 50 мас.ч./млн или даже 1-10 мас.ч./млн, в связи с чем может потребоваться очистка. Если активный металл имеет сульфидированную форму, необходимо, чтобы содержание серы было выше 50 мас.ч./млн.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения каталитически активный при гидрокрекинге материал представляет собой цветной металл, расположенный ниже по потоку от материала на основе благородного металла, который проявляет каталитическую активность при гидроизомеризации, и таким образом в этом варианте осуществления для поддержания процесса сульфидирования необходимо добавить донор серы, и за счет этого повысить активность сульфидированного активного металла.

За счет фракционирования синтезированного бензина в высококипящей фракции, которую подвергают гидрокрекингу с довольно высоким показателем конверсии, а затем смешивают с другими фракциями, смешанный продукт может соответствовать строгим кривым температуры кипения при минимальной потере выхода. Поскольку некоторая потеря октанового числа может происходить вследствие гидрокрекинга высококипящей фракции, может понадобиться селективная изомеризация промежуточной фракции, которая обеспечит конверсию псевдокумола (1,2,4-триметилбензола с октановым числом 148) в изомер мезитилен (1,3,5-триметилбензол с октановым числом 171).

Фигуры

На Фигуре 1 показан способ производства синтезированного бензинового продукта в соответствии с настоящим изобретением с последующей обработкой высококипящей углеводородной фракции путем гидрокрекинга.

На Фигуре 2 показан способ производства синтезированного бензинового продукта в соответствии с настоящим изобретением с последующей обработкой среднекипящей углеводородной фракции путем изомеризации, а высококипящей углеводородной фракции путем гидрокрекинга.

На Фигуре 3 показан способ производства синтезированного бензинового продукта в соответствии с настоящим изобретением с последующей обработкой среднекипящей углеводородной фракции путем изомеризации, а высококипящей углеводородной фракции путем гидрокрекинга с применением контура возврата.

На Фигуре 4 показан способ производства синтезированного бензинового продукта в соответствии с настоящим изобретением с последующей обработкой среднекипящей углеводородной фракции путем изомеризации, а высококипящей углеводородной фракции путем гидрокрекинга с применением контура возврата и фракционированием прошедшей гидрокрекинг углеводородной фракции.

На Фигуре 5 показан способ производства синтезированного бензинового продукта в соответствии с настоящим изобретением с последующей обработкой среднекипящей углеводородной фракции путем изомеризации, а высококипящей углеводородной фракции путем гидрокрекинга с фракционированием прошедшей гидрокрекинг углеводородной фракции, но без применения контура возврата.

На Фигуре 6 показан способ производства синтезированного бензинового продукта в соответствии с известным уровнем техники без последующей обработки.

На Фигуре 7 показаны кривые температуры кипения для примера по настоящему изобретению.

На Фигуре 1 показан первый примерный вариант осуществления настоящего изобретения. В рамках этого варианта поток углеродосодержащего сырья (2), как правило, природного газа, а при необходимости и твердого сырья, такого как уголь или возобновляемое сырье, направляют в установку

предварительной обработки метанола (УОМ). При использовании твердого сырья газогенератор будет производить синтез-газ, тогда как природный газ преобразуют в синтез-газ в установке риформинга. Синтез-газ очищают, и его состав может быть отрегулирован в соответствии с требованиями находящейся далее установки синтеза метанола, в которой синтез-газ каталитически преобразуют в метанол. Полученный метанол (4) направляют в установку синтеза углеводородов (М-Б), в которой его преобразуют в сырую смесь (6) синтезированных углеводородов. Сырье в виде смеси (6) синтезированных углеводородов направляют в секцию сепарации (ССЕП), которая может состоять из нескольких подузлов, обычно включающих трехфазный сепаратор, отделяющий неконденсирующиеся газы, воду и неочищенный бензин. Сырая смесь углеводородов обычно стабилизируют в деэтанизаторе и сплиттере сжиженного нефтяного газа, после чего получают один или более потоков газообразных углеводородов и смесь синтезированных углеводородов. Для простоты на Фигуре показан единый газовый поток (8), содержащий H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , и C_4H_{10} , но на практике его обычно разделяют на несколько фракций, как описано в настоящем документе. Секция сепарации дополнительно разделяет синтезированную углеводородную смесь на фракцию (10) легких углеводородов, кипящую в бензиновом диапазоне и обычно включающую углеводороды C_4 - C_9 , и фракцию (14) высококипящих углеводородов, включающую углеводороды $C_{10}+$.

Фракцию (14) высококипящих углеводородов вместе с водородом (15) направляют на установку гидрокрекинга (ГК), в которой углеводороды $C_{10}+$ превращают главным образом в углеводороды C_9 путем гидрокрекинга. Установка гидрокрекинга (ГК) содержит материал, обладающий каталитической активностью в гидрокрекинге, и работает в условиях гидрокрекинга с получением гидрокрекинговой высококипящей углеводородной фракции (18). Продукт, полученный из установки гидрокрекинга, обычно стабилизируют в сепараторе путем отвода легких газов (8). Фракцию (10) легких углеводородов и фракцию (18) высококипящих углеводородов, прошедших гидрокрекинг, объединяют, за счет чего получают синтезированный бензиновый продукт (20).

На Фигуре 2 показан вариант осуществления настоящего изобретения, который создан для повышения октанового числа за счет включения установки изомеризации. В рамках этого варианта поток углеводородсодержащего сырья (2), как

правило, природного газа, а при необходимости и твердого сырья, такого как уголь или возобновляемое сырье, направляют в установку предварительной обработки метанола (УОМ). При использовании твердого сырья газогенератор будет производить синтез-газ, тогда как природный газ преобразуют в синтез-газ в установке риформинга. Синтез-газ очищают, и его состав может быть отрегулирован в соответствии с требованиями находящейся далее установки синтеза метанола, в которой синтез-газ каталитически преобразуют в метанол. Полученный метанол (4) направляют в установку синтеза углеводородов (М-Б), в которой его преобразуют в сырую смесь (6) синтезированных углеводородов. Сырье в виде смеси (6) синтезированных углеводородов направляют в секцию сепарации (ССЕП), которая может состоять из нескольких подузлов, обычно включающих трехфазный сепаратор, отделяющий неконденсирующиеся газы, воду и неочищенный бензин. Сырая смесь углеводородов обычно стабилизируют в деэтанизаторе и сплиттере сжиженного нефтяного газа, после чего получают один или более потоков газообразных углеводородов и смесь синтезированных углеводородов. Для простоты на Фигуре показан единый газовый поток (8), содержащий H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , и C_4H_{10} , но на практике его обычно разделяют на несколько фракций, как описано в настоящем документе. Секция сепарации дополнительно разделяет синтезированную углеводородную смесь на фракцию (10) легких углеводородов, кипящую в бензиновом диапазоне и обычно включающую углеводороды C_4 - C_8 , и среднекипящую углеводородную фракцию (12), в составе которой преобладают углеводороды C_9 и фракцию (14) высококипящих углеводородов, включающую углеводороды C_{10+} .

Среднекипящую углеводородную фракцию (12) вместе с водородом (15) направляют в установку гидроизомеризации (ИЗОМ), в которой псевдокумол превращают в мезитилен, что приводит к повышению октанового числа с получением изомеризованной промежуточной углеводородной фракции (16). Продукт, полученный из установки гидроизомеризации, обычно стабилизируют в сепараторе путем отвода легких газов (8). Фракцию (14) высококипящих углеводородов вместе с водородом (15) направляют на установку гидрокрекинга (ГК), в которой углеводороды C_{10+} превращают главным образом в углеводороды C_9 путем гидрокрекинга с получением фракции (18) высших углеводородов, прошедших гидрокрекинг. Продукт, полученный из установки гидрокрекинга,

обычно стабилизируют в сепараторе путем отвода легких газов (8). Фракцию (10) легких углеводородов, изомеризованную промежуточную углеводородную фракцию (16) и фракцию (18) высококипящих углеводородов, прошедших гидрокрекинг, объединяют, за счет чего получают синтезированный бензиновый продукт (20).

На Фигуре 3 показан вариант осуществления настоящего изобретения, который создан для повышения октанового числа за счет включения установки изомеризации и для максимального выхода бензина за счет низкой степени гидрокрекинга за один проход в сочетании с возвратом фракции высококипящих углеводородов, прошедших гидрокрекинг. В рамках этого варианта поток углеводородсодержащего сырья (2), как правило, природного газа, а при необходимости и твердого сырья, такого как уголь или возобновляемое сырье, направляют в установку предварительной обработки метанола (УОМ). При использовании твердого сырья газогенератор будет производить синтез-газ, тогда как природный газ преобразуют в синтез-газ в установке риформинга. Синтез-газ очищают, и его состав может быть отрегулирован в соответствии с требованиями находящейся далее установки синтеза метанола, в которой синтез-газ каталитически преобразуют в метанол. Полученный метанол (4) направляют в установку синтеза углеводородов (М-Б), в которой его преобразуют в сырую смесь (6) синтезированных углеводородов. Сырье в виде смеси (6) синтезированных углеводородов направляют в секцию сепарации (ССЕП), которая может состоять из нескольких подузлов, обычно включающих трехфазный сепаратор, отделяющий неконденсирующиеся газы, воду и неочищенный бензин. Сырая смесь углеводородов обычно стабилизируют в деэтанизаторе и сплиттере сжиженного нефтяного газа, после чего получают один или более потоков газообразных углеводородов и смесь синтезированных углеводородов. Для простоты на Фигуре показан единый газовый поток (8), содержащий H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , и C_4H_{10} , но на практике его обычно разделяют на несколько фракций, как описано в настоящем документе. Секция сепарации дополнительно разделяет синтезированную углеводородную смесь на фракцию (10) легких углеводородов, кипящую в бензиновом диапазоне и обычно включающую углеводороды C_4 - C_8 , и среднекипящую углеводородную фракцию (12), в составе которой преобладают

углеводороды C9 и фракцию (14) высококипящих углеводородов, включающую углеводороды C10+.

Среднекипящую углеводородную фракцию (12) вместе с водородом (15) направляют в установку гидроизомеризации (ИЗОМ), в которой псевдокумол превращают в мезитилен, что приводит к повышению октанового числа с получением изомеризованной промежуточной углеводородной фракции (16). Продукт, полученный из установки гидроизомеризации, обычно стабилизируют в сепараторе путем отвода легких газов (8). Фракцию (14) высококипящих углеводородов вместе с водородом (15) направляют на установку гидрокрекинга (ГК), в которой углеводороды C10+ превращают главным образом в углеводороды C9 путем гидрокрекинга с получением фракции (18) высших углеводородов, прошедших гидрокрекинг. Продукт, полученный из установки гидрокрекинга, обычно стабилизируют в сепараторе путем отвода легких газов (8). Гидрокрекинговую фракцию высококипящих углеводородов (18) направляют в качестве сырья в секцию сепарации (ССЕП), так что легкие и среднекипящие продукты гидрокрекинга направляют во фракцию легких углеводородов (10) и фракцию среднекипящих углеводородов (12), тогда как высококипящие продукты гидрокрекинга направляют в фракцию (14) высококипящих углеводородов и, таким образом, возвращают на вход установки гидрокрекинга (ГК), обеспечивая более мягкие условия гидрокрекинга за один прогон, поскольку любые не вступившие в реакцию высококипящие углеводороды будут возвращаться обратно в систему. Фракцию (10) легких углеводородов, изомеризованную промежуточную углеводородную фракцию (16) и фракцию (18) высококипящих углеводородов, прошедших гидрокрекинг, объединяют, за счет чего получают синтезированный бензиновый продукт (20).

На Фигуре 4 показан вариант осуществления настоящего изобретения, при использовании которого обеспечивается улучшение октанового числа, конверсия и выход высококипящих углеводородов за счет включения линии возврата, установки изомеризации и сепарации промежуточных продуктов. В рамках этого варианта поток углеводородсодержащего сырья (2), как правило, природного газа, а при необходимости и твердого сырья, такого как уголь или возобновляемое сырье, направляют в установку предварительной обработки метанола (УОМ). При использовании твердого сырья газогенератор будет производить синтез-газ, тогда

как природный газ преобразуют в синтез-газ в установке риформинга. Синтез-газ очищают, и его состав может быть отрегулирован в соответствии с требованиями находящейся далее установки синтеза метанола, в которой синтез-газ каталитически преобразуют в метанол. Полученный метанол (4) направляют в установку синтеза углеводородов (М-Б), в которой его преобразуют в сырую смесь (6) синтезированных углеводородов. Сырье в виде смеси (6) синтезированных углеводородов направляют в секцию сепарации (ССЕП), которая может состоять из нескольких подузлов, обычно включающих трехфазный сепаратор, отделяющий неконденсирующиеся газы, воду и неочищенный бензин. Сырая смесь углеводородов обычно стабилизируют в деэтанизаторе и сплиттере сжиженного нефтяного газа, после чего получают один или более потоков газообразных углеводородов и смесь синтезированных углеводородов. Для простоты на Фигуре показан единый газовый поток (8), содержащий H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , и C_4H_{10} , но на практике его обычно разделяют на несколько фракций, как описано в настоящем документе. Секция сепарации дополнительно разделяет синтезированную углеводородную смесь на фракцию (10) легких углеводородов, кипящую в бензиновом диапазоне и обычно включающую углеводороды C_4 - C_8 , и среднекипящую углеводородную фракцию (12), в составе которой преобладают углеводороды C_9 и фракцию (14) высококипящих углеводородов, включающую углеводороды C_{10+} .

Среднекипящую углеводородную фракцию (12) вместе с водородом (15) направляют в установку гидроизомеризации (ИЗОМ), в которой псевдокумол превращают в мезитилен, что приводит к повышению октанового числа с получением изомеризованной промежуточной углеводородной фракции (16). Продукт, полученный из установки гидроизомеризации, обычно стабилизируют в сепараторе путем отвода легких газов (8). Фракцию (14) высококипящих углеводородов вместе с водородом (15) направляют на установку гидрокрекинга (ГК), в которой углеводороды C_{10+} превращают главным образом в углеводороды C_9 путем гидрокрекинга с получением фракции (18) высших углеводородов, прошедших гидрокрекинг. Продукт, полученный из установки гидрокрекинга, обычно стабилизируют в сепараторе путем отвода легких газов (8). Фракцию (18) высших углеводородов, прошедших гидрокрекинг, направляют в сплиттер (СПЛИТ), разделяющий фракцию (16) высших углеводородов, прошедших

гидрокрекинг, на фракцию (24) легких углеводородов, прошедших гидрокрекинг, и фракцию (22) тяжелых углеводородов, прошедших гидрокрекинг. Фракцию (22) тяжелых углеводородов, прошедших гидрокрекинг, направляют в секцию сепарации (ССЕП). По сравнению с Фигурой 3 это снижает потери на выходе, так как происходит рециркуляция только не превращенной части тяжелой углеводородной фракции гидрокрекинга (22). Фракцию (24) легких углеводородов, прошедших гидрокрекинг, направляют в качестве сырья в установку гидроизомеризации (ИЗОМ). Фракцию (10) легких углеводородов, изомеризованную промежуточную углеводородную фракцию (16) и фракцию (18) высококипящих углеводородов, прошедших гидрокрекинг, объединяют, за счет чего получают синтезированный бензиновый продукт (20).

На Фигуре 5 показан вариант осуществления настоящего изобретения, при использовании которого обеспечивается улучшение октанового числа, конверсия и выход высококипящих углеводородов за счет включения установки сепарации продуктов. В рамках этого варианта поток углеродосодержащего сырья (2), как правило, природного газа, а при необходимости и твердого сырья, такого как уголь или возобновляемое сырье, направляют в установку предварительной обработки метанола (УОМ). При использовании твердого сырья газогенератор будет производить синтез-газ, тогда как природный газ преобразуют в синтез-газ в установке риформинга. Синтез-газ очищают, и его состав может быть отрегулирован в соответствии с требованиями находящейся далее установки синтеза метанола, в которой синтез-газ каталитически преобразуют в метанол. Полученный метанол (4) направляют в установку синтеза углеводородов (М-Б), в которой его преобразуют в сырую смесь (6) синтезированных углеводородов. Сырье в виде смеси (6) синтезированных углеводородов направляют в секцию сепарации (ССЕП), которая может состоять из нескольких подузлов, обычно включающих трехфазный сепаратор, отделяющий неконденсирующиеся газы, воду и неочищенный бензин. Сырая смесь углеводородов обычно стабилизируют в деэтанизаторе и сплиттере сжиженного нефтяного газа, после чего получают один или более потоков газообразных углеводородов и смесь синтезированных углеводородов. Для простоты на Фигуре показан единый газовый поток (8), содержащий H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , и C_4H_{10} , но на практике его обычно разделяют на несколько фракций, как описано в настоящем документе. Секция сепарации

дополнительно разделяет синтезированную углеводородную смесь на фракцию (10) легких углеводородов, кипящую в бензиновом диапазоне и обычно включающую углеводороды C4-C8, и среднекипящую углеводородную фракцию (12), в составе которой преобладают углеводороды C9 и фракцию (14) высококипящих углеводородов, включающую углеводороды C10+.

Среднекипящую углеводородную фракцию (12) вместе с водородом (15) направляют в установку гидроизомеризации (ИЗОМ), в которой псевдокумол превращают в мезитилен, что приводит к повышению октанового числа с получением изомеризованной промежуточной углеводородной фракции (16). Продукт, полученный из установки гидроизомеризации, обычно стабилизируют в сепараторе путем отвода легких газов (8). Фракцию (14) высококипящих углеводородов вместе с водородом (15) направляют на установку гидрокрекинга (ГК), в которой углеводороды C10+ превращают главным образом в углеводороды C9 путем гидрокрекинга с получением фракции (18) высших углеводородов, прошедших гидрокрекинг. Продукт, полученный из установки гидрокрекинга, обычно стабилизируют в сепараторе путем отвода легких газов (8). Фракцию (18) высших углеводородов, прошедших гидрокрекинг, направляют в сплиттер (СПЛИТ), разделяющую фракцию (16) высших углеводородов, прошедших гидрокрекинг, на фракцию (24) легких углеводородов, прошедших гидрокрекинг, и фракцию (22) тяжелых углеводородов, прошедших гидрокрекинг. Фракцию (24) легких углеводородов, прошедших гидрокрекинг, направляют в качестве сырья в установку гидроизомеризации (ИЗОМ). Фракцию (10) легких углеводородов, изомеризованную промежуточную углеводородную фракцию (16) и фракцию (22) тяжелых углеводородов, прошедших гидрокрекинг, объединяют, за счет чего получают синтезированный бензиновый продукт (20).

На Фигуре 6 показан вариант осуществления в соответствии с известным уровнем техники без последующей обработки смеси синтетических углеводородов. В рамках этого варианта поток углеродосодержащего сырья (2), как правило, природного газа, а при необходимости и твердого сырья, такого как уголь или возобновляемое сырье, направляют в установку предварительной обработки метанола (УОМ). При использовании твердого сырья газогенератор будет производить синтез-газ, тогда как природный газ преобразуют в синтез-газ в установке риформинга. Синтез-газ очищают, и его состав может быть

отрегулирован в соответствии с требованиями находящейся далее установки синтеза метанола, в которой синтез-газ каталитически преобразуют в метанол. Полученный метанол (4) направляют в установку синтеза углеводородов (М-Б), в которой его преобразуют в сырую смесь (6) синтезированных углеводородов. Сырье в виде смеси (6) синтезированных углеводородов направляют в секцию сепарации (ССЕП), которая может состоять из нескольких подузлов, обычно включающих трехфазный сепаратор, отделяющий неконденсирующиеся газы, воду и неочищенный бензин. Сырая смесь углеводородов обычно стабилизируют в деэтанизаторе и сплиттере сжиженного нефтяного газа, после чего получают один или более потоков газообразных углеводородов и смесь синтезированных углеводородов. Для простоты на Фигуре показан единый газовый поток (8), содержащий H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , и C_4H_{10} , но на практике его обычно разделяют на несколько фракций, как описано в настоящем документе. Секция сепарации дополнительно разделяет синтезированную углеводородную смесь на фракцию (10) легких углеводородов, кипящую в бензиновом диапазоне и обычно включающую углеводороды C_4 - C_9 и при необходимости фракцию (14) высококипящих углеводородов, включающую углеводороды C_{10+} или C_{11+} , которая может быть направлена на использование в качестве топлива.

Во всех показанных вариантах осуществления установка гидрокрекинга (ГК) содержит материал, каталитически активный при гидрокрекинге, и работает в условиях гидрокрекинга. Если материал, каталитически активный при гидрокрекинге, содержит сульфидированные цветные металлы, источник сульфида должен присутствовать в высококипящем углеводороде, как правило, путем добавления серосодержащего углеводорода. Если материал, каталитически активный при гидрокрекинге, содержит восстановленные металлы, секция сепарации должна иметь такое устройство, чтобы удалять сульфиды из высококипящего углеводорода, по меньшей мере, до уровня ниже 50 мас.ч./млн. Если контур возврата не применяют, процесс, как правило, может иметь устройство, обеспечивающее высокую степень конверсии гидрокрекинга высококипящих углеводородов, чтобы гарантировать, что продукт соответствует действующим требованиям, тогда как процесс может иметь устройство, обеспечивающее низкую или умеренную степень конверсии гидрокрекинга, если применяют контур возврата.

Аналогичным образом установка гидроизомеризации (ИЗОМ), если ее используют, содержит материал, обладающий каталитической активностью по отношению к гидроизомеризации, и работает в условиях гидроизомеризации. Если материал, каталитически активный при гидроизомеризации, содержит сульфидированные цветные металлы, источник сульфида должен присутствовать в среднекипящей фракции углеводорода, как правило, путем добавления серосодержащего углеводорода. Если материал, каталитически активный при гидроизомеризации, содержит восстановленные металлы, секция сепарации должна иметь такое устройство, чтобы удалять сульфиды из среднекипящей фракции углеводорода, по меньшей мере, до уровня ниже 50 мас.ч./млн, что может быть достигнуто во время стабилизации синтетического бензина.

В вариантах осуществления, включающих отделение фракции (16) высших углеводородов, прошедших гидрокрекинг, фракция (24) легких углеводородов, прошедших гидрокрекинг, в качестве альтернативы может быть направлена для включения в синтезированный бензиновый продукт (20) без промежуточной реакции.

Примеры

Способ производства синтезированного бензина через метанол оценивали путем экспериментальных испытаний стабилизированных синтезированных углеводородов, состав и характеристики которых представлены в Таблице 1. Тяжелая часть этого продукта не соответствует рассматриваемым ограничительным правилам.

Пример 1

Затем этот продукт улучшали в способе, соответствующем Фигуре 1, а количество выбранных соединений в выбранных потоках также указано в Таблице 1, где поток 6' соответствует потоку 6 после стабилизации.

Разработана экспериментальная установка для фракционирования стабилизированного синтезированного бензина (6') в фракцию (10) легких углеводородов и в фракцию (14) высококипящих углеводородов с номинальным диапазоном кипения 150°C+. В результате фракционирования стабилизированный синтезированный бензин разделяют на 70 мас.% легкой углеводородной фракции (10) и 30 мас.% фракции (14) высококипящих углеводородов. На Фигуре 7 представлены кривые температуры кипения стабилизированного

синтезированного бензина (6'), а также промежуточных продуктов и продуктов процесса.

Фракция (14) высококипящих углеводородов была легирована с использованием ДМДС до общего содержания серы 60 мас.ч./млн. Обобщенный состав фракции (14) высококипящих углеводородов в соответствии со стандартом ASTM D6729 приводится в Таблице 1. Как видно, в составе преобладают ароматические молекулы C₉ (41 мас.%) и C₁₀ (34 мас.%), но 8,7 мас.% присутствует в виде фракции C₁₁+. Эти молекулы в основном представляют собой триметилбензолы и тетраметилбензолы.

Фракцию (14) высококипящих углеводородов вместе с чистым H₂ направляли в изотермический реактор пилотной установки, в который загружали промышленный катализатор ТК-961 от Haldor Topsøe A/S, Люнгбю, Дания, который представляет собой цеолитный никель-вольфрамовый катализатор гидрокрекинга. Перед введением фракции (14) высококипящих углеводородов катализатор сульфидировали.

Условия реакции изменяли, чтобы обеспечить надлежащий состав продукта за счет регулировки температуры, давления водорода и объемной скорости, обеспечивая жесткость, соответствующую 65 мас.% истинной конверсии C₁₀+, что позволило получить конечный синтезированный бензиновый продукт (20) в соответствии со следующими примерными требованиями к температуре кривой максимальной температуры кипения D86 T₁₀ ниже 70°C, D86 T₅₀ на уровне 104°C, D86 T₉₀ ниже 168°C, а также конечной температуры кипения D86 ниже 225°C. Потери выхода, рассчитанные для загружаемого стабилизированного синтезированного бензина (6') и синтезированного бензинового продукта (20), составили 7,8%.

Пример 2

Был проведен дополнительный эксперимент по фракционированию второго стабилизированного синтезированного бензина (6') в комбинированную фракцию (10) легких углеводородов и среднекипящую углеводородную фракцию (12) с номинальным диапазоном кипения 190°C- и в фракцию (14) высококипящих углеводородов с номинальным диапазоном кипения 190°C+. В результате фракционирования стабилизированный синтезированный бензин разделяют на 65 мас.% легкой углеводородной фракции (10), 17 мас.% среднекипящей фракции (12)

и 15 мас.% фракции (14) высококипящих углеводородов. На Фигуре 8 представлены кривые температуры кипения стабилизированного синтезированного бензина (6'), а также промежуточных продуктов и продуктов процесса.

Фракция (14) высококипящих углеводородов была легирована с использованием ДМДС до общего содержания серы 100 мас.ч./млн. Обобщенный состав фракции (14) высококипящих углеводородов в соответствии со стандартом ASTM D6729 приводится в Таблице 1. Как видно, в составе преобладают ароматические молекулы C10 (85 мас.%), а 10 мас.% присутствует в виде фракции C11+. Молекулы C10 в основном представляют собой тетраметилбензолы и другие ароматические соединения с 10 атомами углерода.

В этом примере среднекипящая углеводородная фракция (12) не подвергалась дальнейшей обработке, а, при необходимости, вместе с чистым H₂ ее можно направить в реактор, который загружен катализатором изомеризации, таким как цеолитный катализатор гидрокрекинга на основе никеля, для увеличения октанового числа путем превращения псевдокумола в изомер мезитилена.

Фракцию (14) высококипящих углеводородов вместе с чистым H₂ направляли в изотермический реактор пилотной установки, в который загружали промышленный катализатор ТК-961 от Haldor Topsøe A/S, Лунгбю, Дания, который представляет собой цеолитный никель-вольфрамовый катализатор гидрокрекинга. Перед введением фракции (14) высококипящих углеводородов катализатор сульфидировали.

Условия реакции изменяли, чтобы обеспечить надлежащий состав продукта за счет регулировки температуры, давления водорода и объемной скорости, обеспечивая жесткость, соответствующую 94 мас.% истинной конверсии C10+, что позволило получить конечный синтезированный бензиновый продукт (20) в соответствии со следующими примерными требованиями к температуре кривой максимальной температуры кипения D86 T₁₀ ниже 70°C, D86 T₅₀ ниже 104°C, D86 T₉₀ ниже 168°C, а также конечной температуры кипения D86 ниже 225°C. Потери выхода, рассчитанные для загружаемого стабилизированного синтезированного бензина (6') и синтезированного бензинового продукта (20), составили 5,4%. Такое снижение потерь на выходе было достигнуто за счет обработки меньшей доли (15%, а не 30%), хотя и с высокой степенью тяжести.

Как и в Примере 1, кривые температуры кипения сырья и промежуточных продуктов, определенные путем построения модели дистилляции по ASTM D7213, и кривые температуры кипения продукта, определенные по ASTM D86, показаны на Фигуре 8 вместе со стрелками, указывающими отношения между потоками. Кроме того, ромбовидные символы ($\diamond$) указывают на упомянутые ограничения по максимальной температуре кривой температуры кипения. Стабилизированный синтезированный бензин (6') показан сплошной линией и разделен фракционированием (ССЕП) на легкую углеводородную фракцию (10, линия из точек) и высококипящую углеводородную фракцию (14, пунктирная линия). Фракцию (14) высококипящих углеводородов путем гидрокрекинга (ГК) превращают в фракцию (18) высококипящих углеводородов, прошедших гидрокрекинг (узкая пунктирная линия), которую объединяют (СМЕСЬ) с фракцией (10) легких углеводородов с получением синтезированного бензинового продукта (20) (штрихпунктирная линия). Полученный синтезированный бензиновый продукт (20) явно смещен влево, и во всех положениях находится левее от максимальных температур, что указывает на соответствие требованиям.

Хотя Пример 1 и Пример 2 относились к разным партиям сырьевого бензина, примеры ясно указывают на возможность корректировки кривой температуры кипения синтезированного бензина путем гидрокрекинга, и, более того, на то, что это можно сделать со значительно меньшими потерями выхода, если тщательно подобрать направляемую на гидрокрекинг фракцию.

Крутые участки кривой тяжелых углеводородов при температурах 170°C и 196°C указывают на химическую однородность из-за большого количества триметилбензолов и, соответственно, тетраметилбензолов. Такая однородность повышает чувствительность к рабочим параметрам по сравнению с гораздо более разнородным составом ископаемого бензина.

Если бы гидрокрекинг выполнялся на полностью стабилизированном синтезированном бензине (6'), то этот процесс был бы экзотермическим и трудноуправляемым, и наблюдались бы значительные потери выхода, оцениваемые в 12-15%, что аналогично потере на отбраковку тяжелой фракции для использования в качестве источника тепла.

Таблица 1

	Пример 1	Пример 2
Композиция	% (мас.)	% (мас.)
C6	0.7	0.0
C7	1.2	0.0
C8	4.1	0.2
C9	43	5.4
C10	38	84.1
C11	6.1	6.9
C12	2.6	3.4
н-парафиновая	0.9	0.0
Изо-парафиновая	6.5	0.6
Олефиновая	1.3	0.0
Нафтеновая	3	0.2
Ароматическая	84.7	99.2

Формула изобретения

1. Способ производства синтезированного бензинового продукта, содержащего, по меньшей мере, 20% ароматических соединений, из смеси синтетических углеводородов, полученной из смеси реакционноспособных оксигенатов, включающий следующие этапы:

- a. разделение синтетической углеводородной смеси, по меньшей мере, на легкую углеводородную фракцию и высококипящую углеводородную фракцию, причем высококипящая фракция содержит, по меньшей мере, 80% молекул, содержащих 10 или более атомов углерода, присутствующих в углеводородной смеси, и менее 20% молекул, содержащих ровно 9 атомов углерода, присутствующих в синтетической углеводородной смеси,
- b. направление, по меньшей мере, некоторого количества указанной высококипящей углеводородной фракции в качестве сырья для гидрокрекинга для контакта с материалом, каталитически активным при гидрокрекинге, при эффективных условиях гидрокрекинга с получением потока углеводородов для гидрокрекинга,

причем, по меньшей мере, некоторое количество указанного потока углеводородов, прошедшего гидрокрекинг, при необходимости, после дополнительной гидрообработки смешивают, по меньшей мере, с некоторым количеством указанной легкой углеводородной фракции с получением указанного синтезированного бензинового продукта, имеющего показатель T_{90} в соответствии с ASTM D86, который ниже T_{90} в соответствии с ASTM D86 указанной смеси синтетических углеводородов.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что исходное сырье для изомеризации, которое представляет собой некоторое количество синтетической углеводородной смеси, направляют для контакта с материалом, каталитически активным для изомеризации при действующих условиях изомеризации, и причем исходное сырье для изомеризации содержит, по меньшей мере, 70% молекул, содержащих ровно 9 атомов смеси синтетических углеводородов.

3. Способ по п. 2, **отличающийся тем**, что на ароматические соединения, содержащие 10 или более атомов углерода в сырье для изомеризации, приходится менее 5%, 10% или 20% ароматических соединений, содержащих 10 или более атомов углерода в смеси синтетических углеводородов.

4. Способ по п. 1, 2 или 3, **отличающийся тем**, что действующие условия гидрокрекинга включают температуру в диапазоне 250 - 400 °С, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8, при необходимости, вместе с промежуточным охлаждением путем быстрого охлаждения с использованием водорода, исходного сырья или продукта, при этом материал, обладающий каталитической активностью при гидрокрекинге, содержит (а) один или более активных металлов из группы платины, палладия, никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, (b) кислотную подложку, проявляющую активность к крекингу, такую как аморфные кислотные оксиды и молекулярные сита, и (с) огнеупорную подложку, такую как оксид алюминия, оксид кремния или оксид титана или их комбинации.

5. Способ по п. 4, **отличающийся тем**, что указанный один или более активных металлов указанного материала, каталитически активного при гидрокрекинге, выбирают из группы, состоящей из никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, и сырье для гидрокрекинга, которое вступает в контакт с материалом, каталитически активным при гидрокрекинге, содержит, по меньшей мере, 50 мас.ч./млн серы.

6. Способ по п. 4, **отличающийся тем**, что указанный один или более активных металлов указанного материала, каталитически активного при гидрокрекинге, выбирают из группы, состоящей из платины и палладия, и сырье для гидрокрекинга, которое вступает в контакт с материалом, каталитически активным при гидрокрекинге, содержит менее 50 мас.ч./млн серы.

7. Способ по п. 1, 2, 3, 4, 5 или 6, **отличающийся тем**, что указанные условия процесса гидрокрекинга выбирают таким образом, что соотношение между углеводородами, содержащими ровно 10 атомов углерода, в потоке углеводородов гидрокрекинга и исходным сырьем для гидрокрекинга составляет менее 20%.

8. Способ по п. 1, 2, 3, 4, 5, 6 или 7, дополнительно включающий этап, на котором некоторое количество указанного потока углеводородов, прошедших гидрокрекинг, при необходимости, после фракционирования направляют в виде рециркулируемого потока углеводородов, прошедших гидрокрекинг, по ходу процесса перед указанным материалом, который каталитически активен при гидрокрекинге.

9. Способ по п. 8, при котором условия этапа гидрокрекинга и количество рециркулируемого потока углеводородов являются таковыми, что отношение массы углеводородов, содержащих, по меньшей мере, 11 атомов углерода в синтетическом бензине, к массе углеводородов, содержащих, по меньшей мере, 11 атомов углерода в смеси синтетических углеводородов, составляет менее 5%.

10. Способ по п. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 или 9, **отличающийся тем**, что условия изомеризации включают температуру в диапазоне 250 - 350°C, давление в диапазоне 30 - 150 бар и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) в диапазоне 0,5 - 8, и причем материал, обладающий каталитической активностью при изомеризации, включает один или более активных металлов, выбранных из группы, включающей платину, палладий, никель, кобальт, вольфрам и молибден, одну или более кислотных подложек, предпочтительно молекулярные сита, например, которые имеют топологию, выбранную из группы, включающей MFI, FAU, BEA, MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT, а также аморфную огнеупорную подложку, содержащую один или более оксидов из группы, включающей оксид алюминия, оксид кремния и оксид титана.

11. Способ по п. 10, **отличающийся тем**, что указанный один или более активных металлов указанного материала, каталитически активного при изомеризации, выбирают из группы, состоящей из никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, и сырье для гидрокрекинга содержит, по меньшей мере, 50 мас.ч./млн серы.

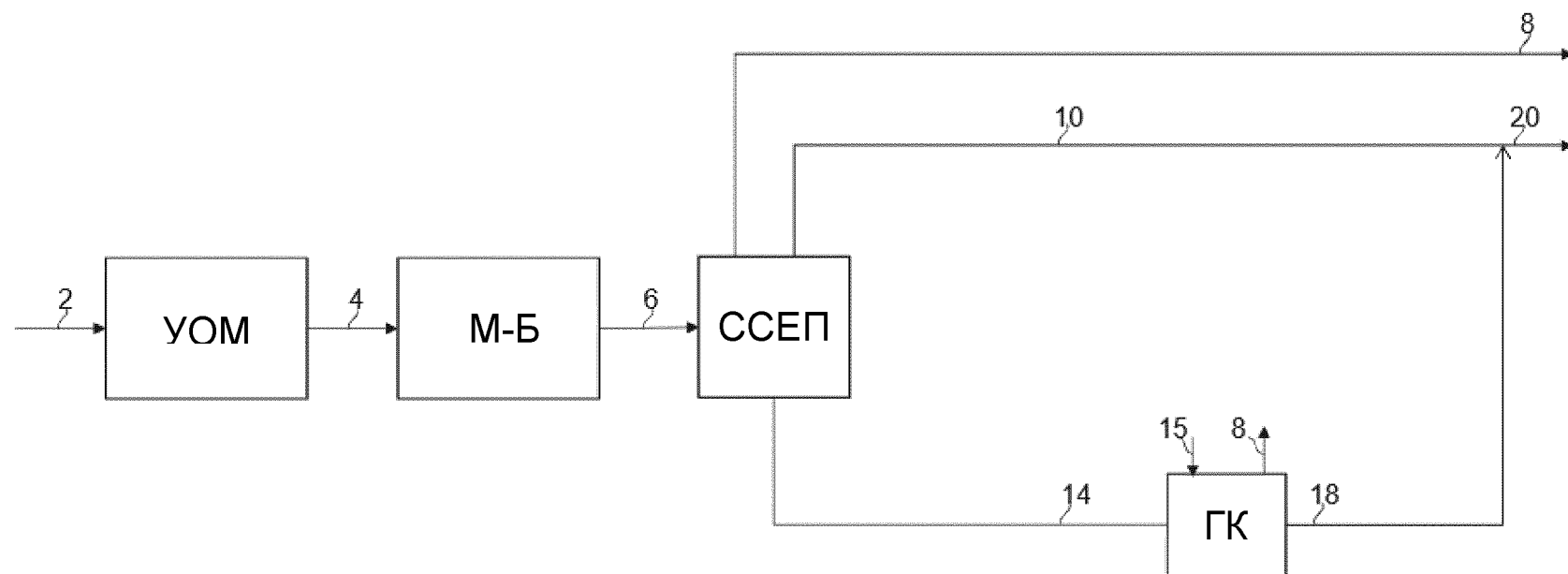
12. Способ по п. 10, **отличающийся тем**, что указанный один или более активных металлов указанного материала, каталитически активного при изомеризации, выбирают из группы, состоящей из платины и палладия, и сырье для гидрокрекинга содержит менее 50 мас.ч./млн серы.

13. Способ производства синтезированного бензинового продукта из сырья, содержащего метанол, включающий следующие этапы:

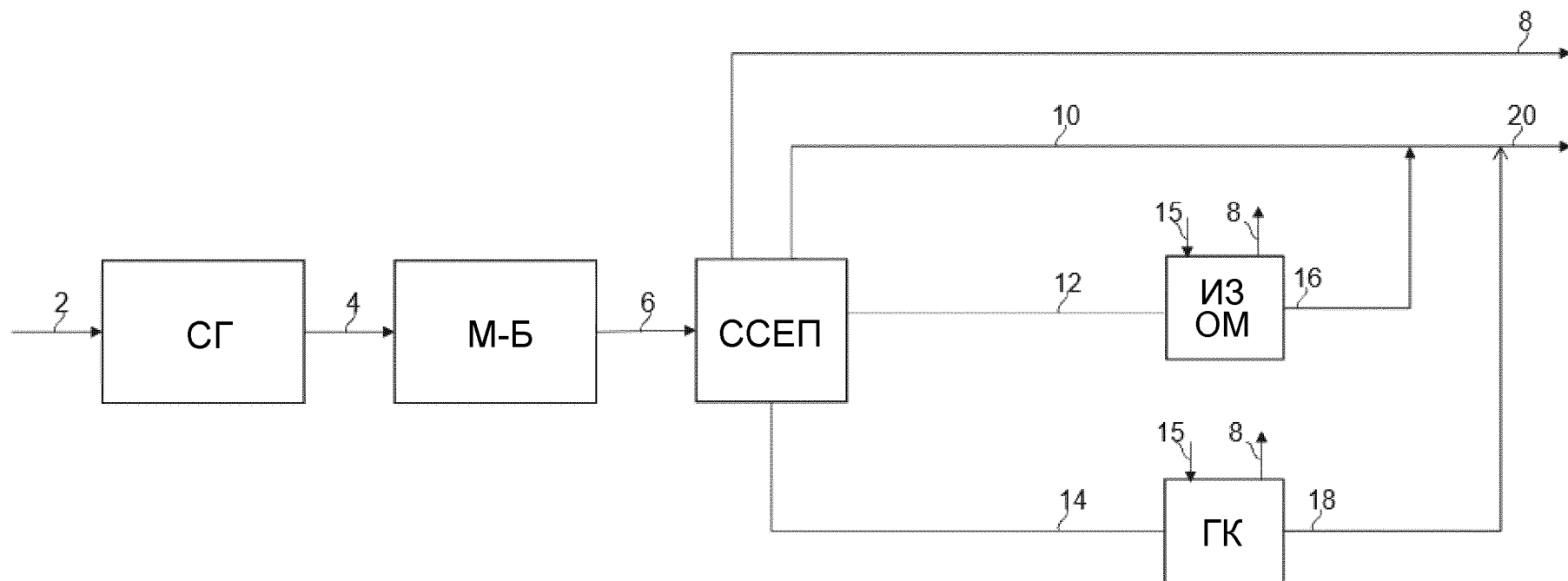
- а. направление содержащего метанол потока для контакта с материалом, каталитически активным при конверсии метанола в бензин с получением сырого синтезированного бензина;
- б. стабилизация указанного сырого синтезированного бензина путем отделения фракции с температурой кипения ниже 40°C от сырого синтезированного бензина с получением смеси синтетических углеводородов,
- с. направление указанной смеси синтетических углеводородов для вступления в реакцию в соответствии со способом по п. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 или 12.

14. Технологическая установка для производства синтезированного бензинового продукта, включающая секцию синтеза углеводородов, имеющую входное отверстие для подачи кислорода и выходное отверстие для отвода синтетических углеводородов, секцию разделения, имеющую входное отверстие и, по меньшей мере, выходное отверстие для отвода газовой фракции, выходное отверстие для отвода легких углеводородов и выходное отверстие для отвода тяжелых углеводородов, и секцию гидрокрекинга, имеющую входное отверстие и выходное отверстие, причем входное отверстие секции разделения выполнено с возможностью сообщения по текучей среде с выходным отверстием для отвода синтетических углеводородов, выходное отверстие для тяжелых углеводородов выполнено с возможностью сообщения по текучей среде с входным отверстием секции гидрокрекинга, выходное отверстие секции гидрокрекинга и выходное отверстие для легких углеводородов выполнены с возможностью сообщения по текучей среде с выходным отверстием для отвода синтезированного бензинового продукта, **отличающаяся тем**, что секция разделения выполнена с возможностью отделения углеводородов, содержащих, по меньшей мере, 10 атомов углерода, которые направляются к выходному отверстию для отвода тяжелых углеводородов.

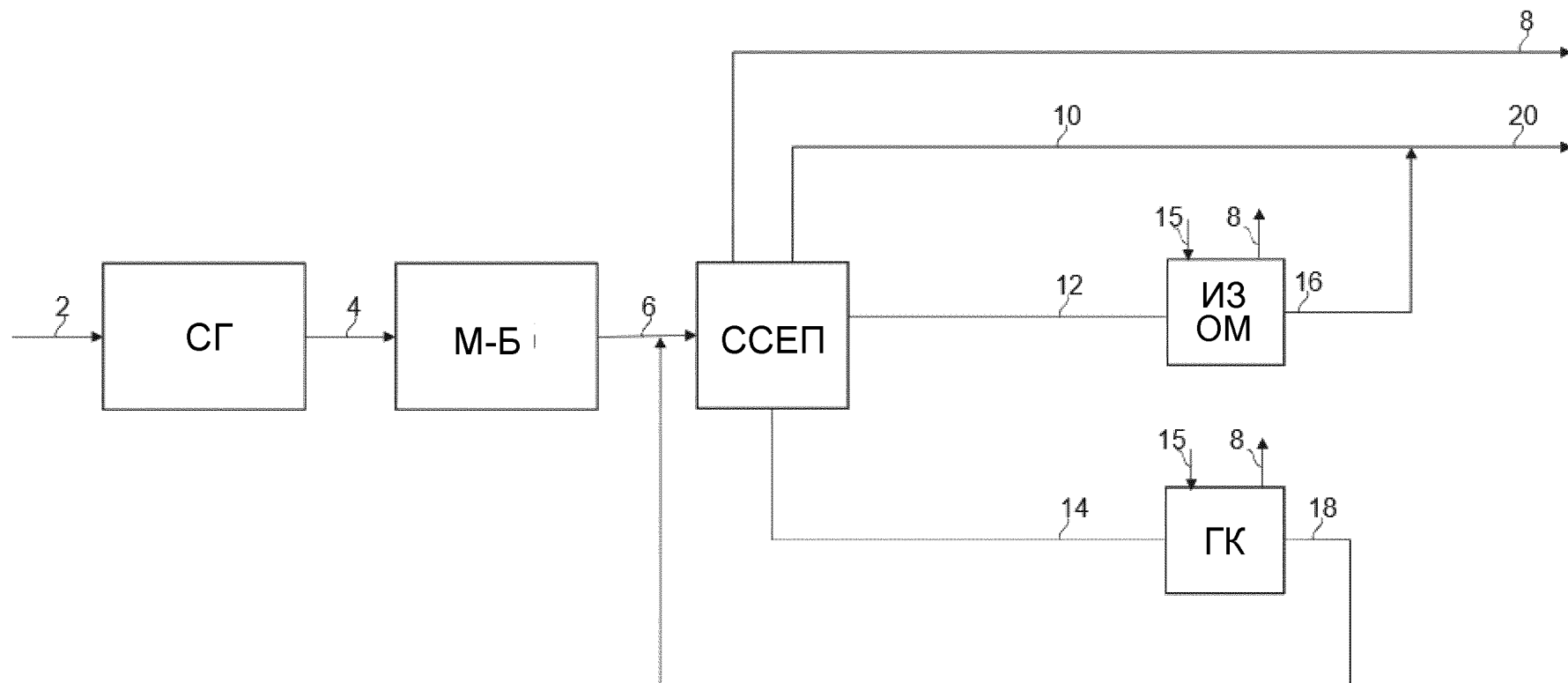
Фиг. 1



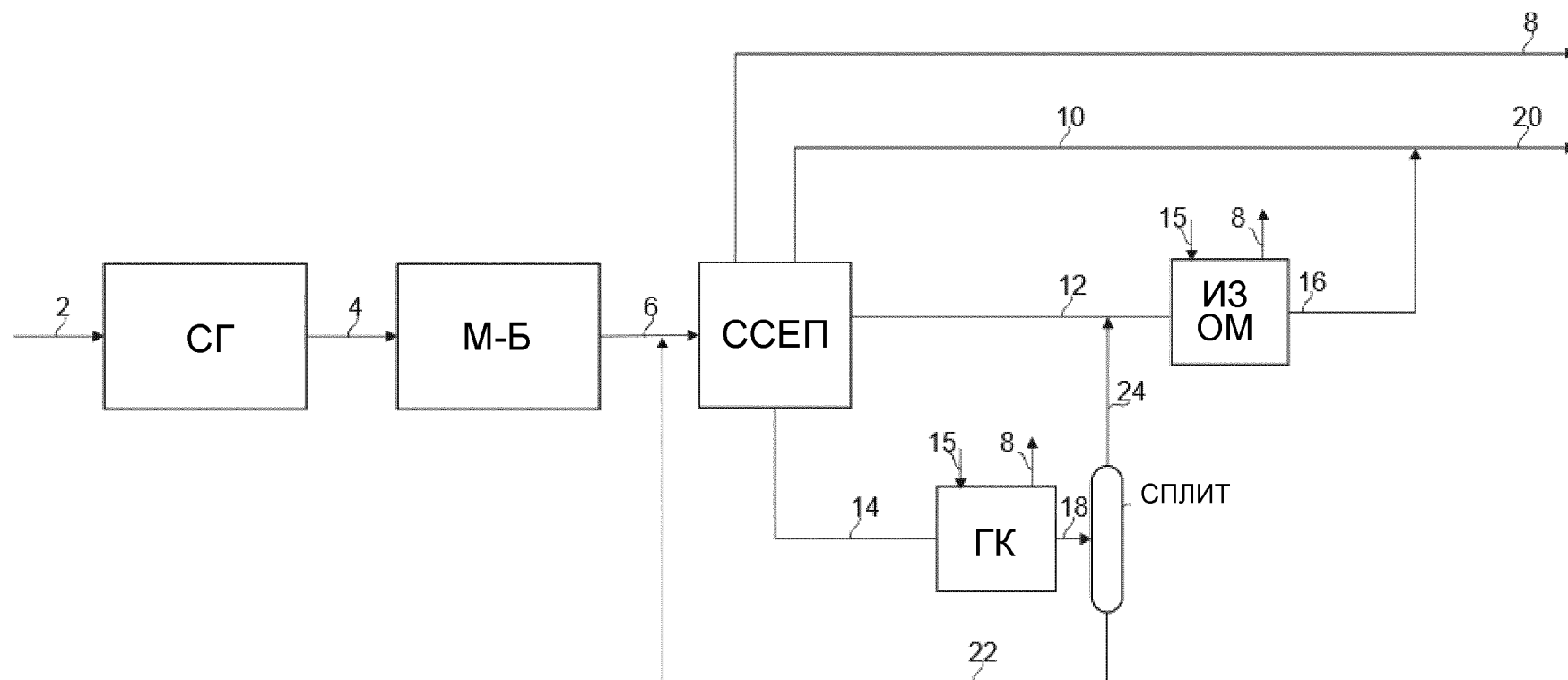
Фиг. 2



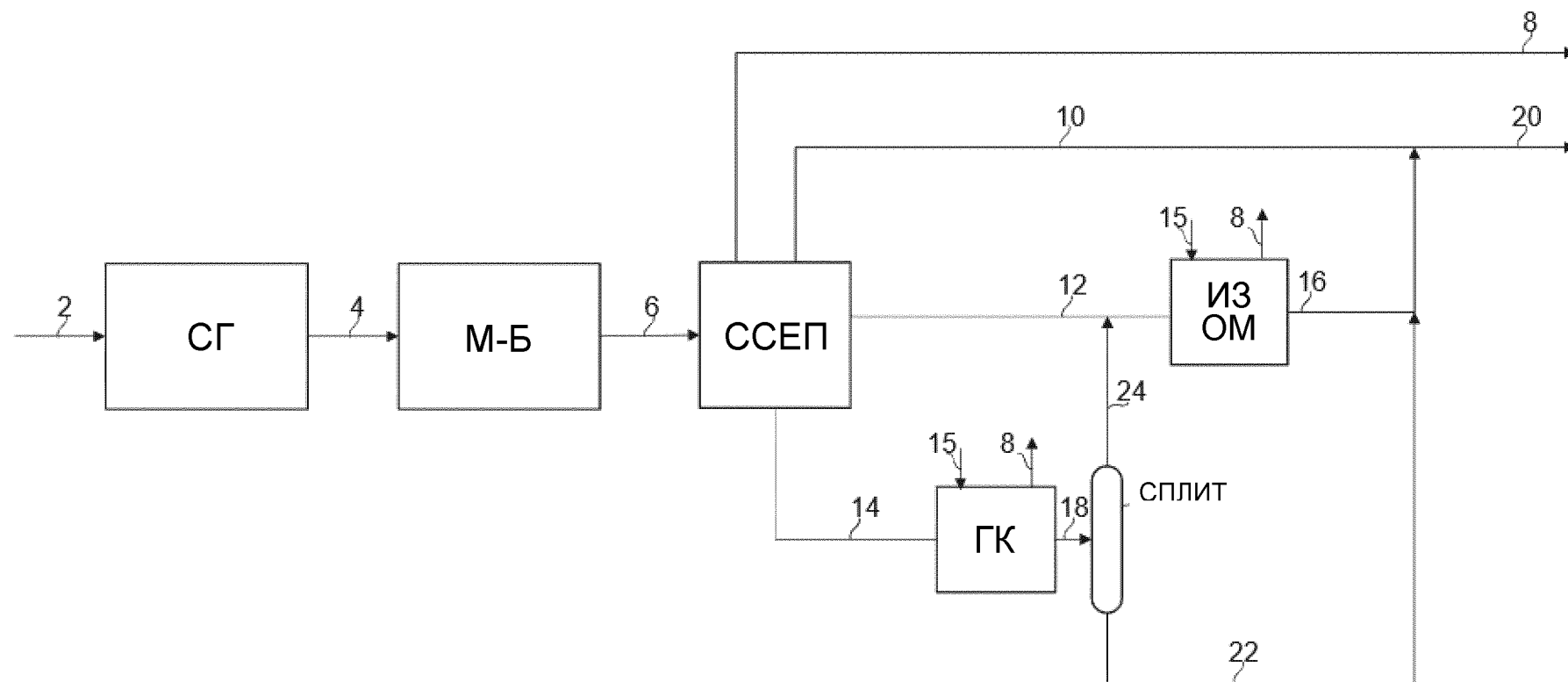
Фиг. 3



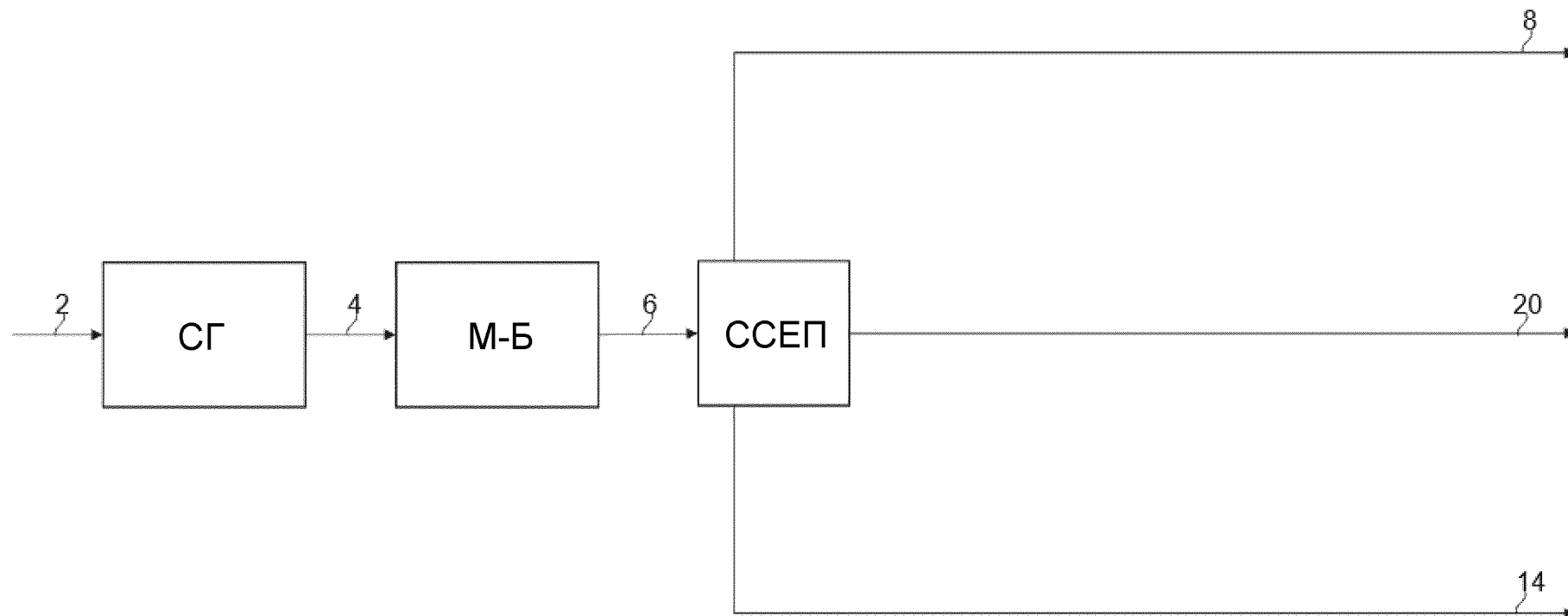
Фиг. 4



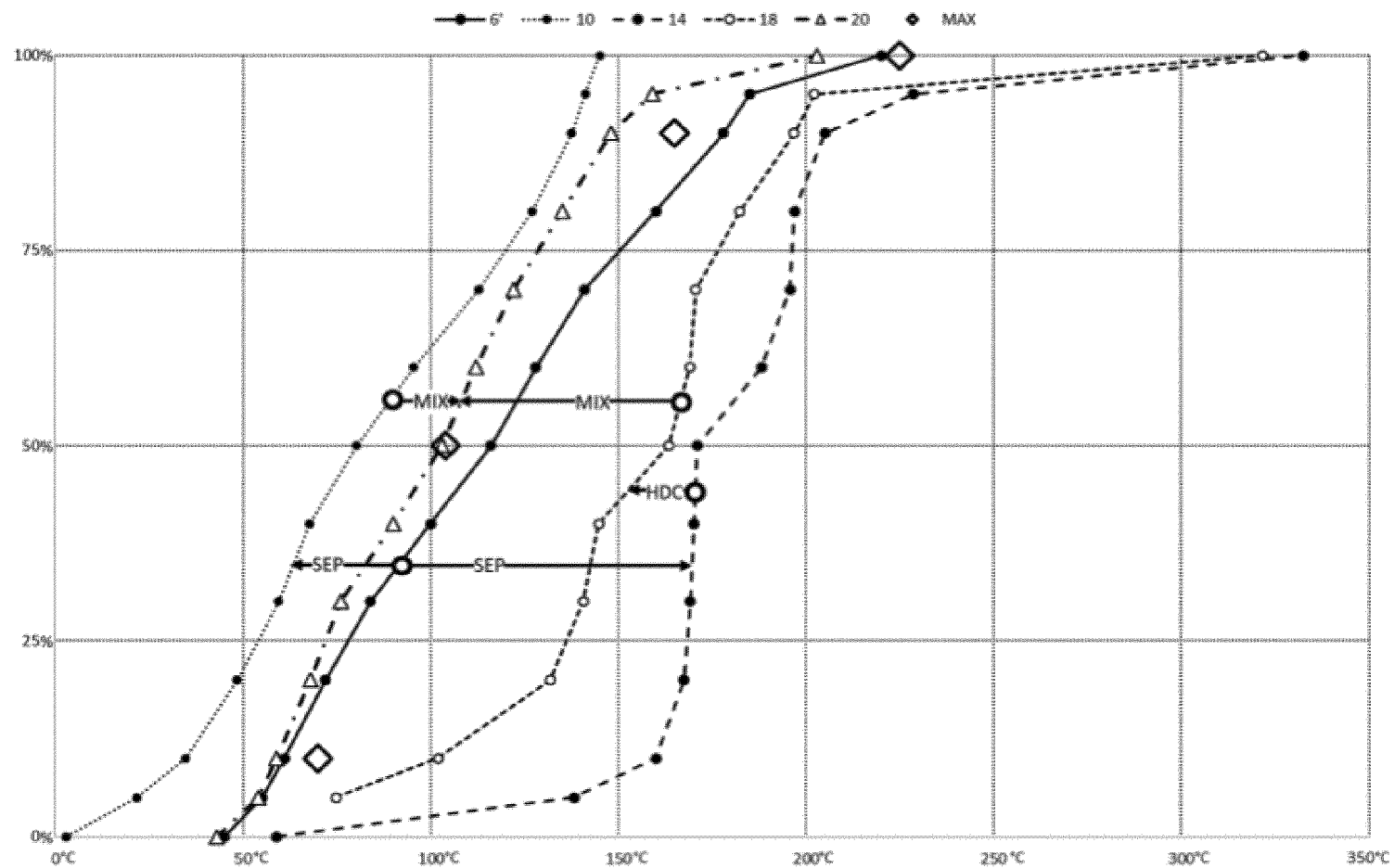
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

