(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 043555 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.31

(21) Номер заявки
202091914

(22) Дата подачи заявки
2019.02.15

(51) Int. Cl. ***C10L 1/06*** (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО БЕНЗИНА

(31) **10 2018 103 552.7**
(32) **2018.02.16**
(33) **DE**
(43) **2020.12.29**
(86) **PCT/EP2019/053801**
(87) **WO 2019/158687 2019.08.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХЕМИАНЛАГЕНБАУ ХЕМНИЦ ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
Энгельман Йоахим, Энгельман Йёрг, Зайдель Петра (DE)

(74) Представитель:
Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)

(56) DE-A1-102009046790
US-A1-2016102032
WO-A1-2018007484
US-A-4035430
US-A1-2016122256

(57) Изобретение относится к способу каталитического превращения исходного спирта с массовой долей воды менее 20% в содержащем катализатор реакторе в продуктовую смесь, содержащую воду и углеводородную смесь из олефинов, н-парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов, и разделения продуктовой смеси в несколько стадий для получения дуролсодержащей фракции тяжелых ароматических углеводородов и фракции стабилизированного бензина.

043555 B1

043555 B1

Изобретение относится к способу и установке получения синтетического бензина, прежде всего высокооктанового бензина для применения в качестве топлива для двигателей с принудительным зажиганием, из спиртов.

Способы получения бензина из спиртов известны. Так, в 70-х годах компанией Mobil Oil Corporation был разработан процесс синтеза высокооктанового бензина из метанола, получивший название MTG-процесс (от англ. "methanol-to-gasoline", переработка метанола в бензин) и описанный помимо прочего в US 3894102. При этом на первой стадии из смеси, состоящей из монооксида углерода и водорода, на смешанном катализаторе, состоящем из катализатора синтеза метанола и кислотного катализатора дегидратации, синтезируют продукт, который содержит главным образом диметиловый эфир (ДМЭ). После охлаждения и отделения этого продукта затем на второй стадии полученный таким путем диметиловый эфир вводят в контакт с кристаллическим алюмосиликатным цеолитным катализатором с образованием продукта, который состоит главным образом из жидких ароматических углеводородов диапазона кипения бензинов (C_5 до 400°F).

Превращение метанола в углеводородный продукт может происходить в реакторах с неподвижным слоем (см., например, US 3998899, US 3931349 и US 4035430) и в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора (см., например, US 4071573 и US 4138440). В ходе MTG-процесса метанол дегидратируют, применяя при этом по большей части γ-алюмооксидный катализатор, с образованием равновесной смеси из метанола, диметилового эфира и воды. Эту смесь затем превращают в слое катализатора ZSM-5 (цеолит) в углеводородный продукт диапазона кипения от легких углеводородов до бензина и воды.

Главной проблемой, которая требует своего решения при проведении MTG-процесса, является проблема контроля температуры в реакторе. Так, вследствие высокоэкзотермической реакции при превращении метанола в углеводороды выделяется теплота в количестве порядка 1740 кДж на килограмм прореагировавшего метанола. В адиабатическом реакторе это привело бы к возрастанию температуры на примерно 650°C, что вызвало бы крайне быстрое старение катализатора, соответственно даже его разрушение. Кроме того, адиабатическое возрастание температуры привело бы к образованию нежелательных побочных продуктов.

Метод предотвращения возрастания температуры в слое катализатора до слишком высокого уровня описан в US 3931349. При этом высокую экзотермичность при реакции по превращению метанола в бензиновые углеводороды контролируют в системе из параллельно расположенных слоев катализатора. Исходный метанол испаряют и на первой стадии путем контакта с γ-алюмооксидным катализатором превращают в смесь из диметилового эфира, метанола и воды, при этом выделяется от 15 до 20% от полной теплоты реакции по превращению метанола в бензиновые углеводороды.

Продукт реакции дегидратации метанола разбавляют легкими углеводородными газами $<C_5$ со второй стадии превращения. Их отделяют от продукта реакции синтеза углеводородов после его охлаждения, сжимают, предварительно нагревают и затем смешивают с исходным потоком, поступающим в реактор. Такой циркулирующий газ охлаждает слой катализатора в ходе экзотермической реакции по превращению оксигенатов в углеводороды на кристаллическом цеолите типа ZSM-5. Реакцию синтеза углеводородов проводят при этом при минимально возможном давлении с целью минимизировать нежелательное образование высокомолекулярных ароматических соединений, таких как дурол. Среднечасовая скорость подачи сырья в пересчете на чистый метанол составляет 1 $ч^{-1}$, а парциальное давление метанола составляет 1 бар. Низкое парциальное давление реагентов ограничивает образование нежелательных тяжелых ароматических углеводородов.

В US 3998899 описан процесс превращения спиртов C_1-C_3, предпочтительно метанола, в углеводороды диапазона кипения бензинов. На первой каталитической стадии из спиртов образуются простые эфиры в качестве продуктов, а на второй каталитической стадии на кристаллическом цеолите типа ZSM-5 образуются компоненты диапазона кипения бензинов.

В US 4814535 описан способ, позволяющий поддерживать постоянной степень превращения в период реакции несмотря на постепенную дезактивацию катализатора из-за закоксовывания. Для этого температуру на входе в реактор синтеза углеводородов ступенчато повышают на 3-9°C, при этом октановое число остается постоянным.

При осуществлении описанных выше методов необходим крайне высокий коэффициент рециркуляции (отношение циркулирующего газа к исходному потоку), вследствие чего весь процесс из-за необходимого охлаждения, сжатия и последующего подогрева циркулирующего газа становится дорогостоящим в его проведении.

В том случае, если для повышения эффективности процесса снижают отношение циркулирующего газа к исходному потоку, вследствие этого увеличивается перепад температуры по слою катализатора, что приводит не только к его ускоренному старению, но и к увеличению парциального давления водяного пара (ввиду возрастания доли водяного пара при снижении доли циркулирующего газа). Высокое парциальное давление водяного пара отрицательно сказывается на сроке службы катализатора, прежде всего при одновременно высоких температурах реакции.

Поэтому в US 4404414 описан метод отвода тепла, позволяющий при сниженных коэффициентах

рециркуляции поддерживать требуемые температуры в слое катализатора. Реакторы располагают при этом таким образом, что реакторы для применения оксигенатов расположены по параллельной схеме, а для циркулирующего газа - по последовательной схеме. Достигаемый благодаря такому особому расположению реакторов эффект состоит в возможности наполовину уменьшить общее количество циркулирующего газа при неизменных перепадах температуры по слоям катализаторов.

Согласно решению, известному из US 4788369, от продукта реакции отделяют фракцию сжиженного нефтяного газа (СНГ, содержащую пропан, н-бутан и изобутан, а также в малых количествах легкие олефины) и возвращают ее в реактор для отвода теплоты реакции. Важное преимущество применения СНГ-фракции в качестве циркулирующего потока перед обычным в остальном возвратом легких углеводородных газов состоит в повышении экономичности такого способа. При этом был установлен незначительный рост выхода бензина (на примерно 1%), поскольку содержащиеся в возвратном СНГ-потоке олефины не превратились в бензиновые углеводороды, при этом превращения не претерпели нормальные парафиновые углеводороды.

В US 4035430 для ограничения возрастания температуры по толщине слоя катализатора синтеза углеводородов предлагается разбавлять исходное вещество (метанол или продукт синтеза ДМЭ) легкими углеводородами $<C_5$ и частично также дуролом, отделенным от углеводородной фракции C_{10+} путем кристаллизации. Благодаря возврату дурола снижалось по сравнению с процессом без возврата дурола содержание ароматических углеводородов в продукте (ароматические углеводороды за исключением дурола) в интервале более низких температур (<430°C), тогда как в интервале более высоких температур (>430°C) оно увеличивалось. Благодаря увеличению содержания ароматических углеводородов в продукте при более высоких температурах (>430°C) таким путем удалось также повысить селективность по бензину.

В WO 2011/061198 A1 описаны двухстадийный способ и соответствующая установка для получения углеводородов. Исходя из синтез-газа на первой стадии получают метанол, который затем на второй стадии превращают в бензиновые углеводороды и воду. Такой способ отличается прежде всего очисткой образовавшейся воды. Содержащийся в ней непрореагировавший метанол каталитически превращают в синтез-газ. Помимо этого предусмотрен возврат полученного таким путем, а также непрореагировавшего синтез-газа.

В US 4058576 описан метод более эффективного отвода выделяющейся теплоты при превращении метанола в бензин путем разделения промежуточных реакций на три последовательные технологические стадии. При этом реакционные стадии превращения метанола в диметиловый эфир (ДМЭ), превращения ДМЭ в олефины и превращения олефинов в бензиновые углеводороды проводят в отдельных слоях катализаторов.

В US 4052479 также описан многостадийный процесс превращения спиртов в бензин и олефиновые углеводороды. Для этого сначала на промежуточной стадии выделяют ДМЭ и его при очень короткой продолжительности контакта превращают предпочтительно в олефиновые углеводороды и бензин. Короткая продолжительность контакта достигается при очень высоких нагрузках со среднечасовой скоростью подачи жидкости (ССПЖ) в пределах от 10 до 2000 $ч^{-1}$, предпочтительно от 50 до 1000 $ч^{-1}$. Высокая нагрузка является одновременно недостатком такого процесса.

Поэтому в US 4387263 описан процесс получения бензина и олефинов C_2-C_4 из смеси метанола и необязательно водяного пара, позволяющий достичь высокого выхода олефинов уже при существенно более низкой ССПЖ.

В DE 102005048931 A1 также описан способ получения олефинов C_2-C_4 из метанола или диметилового эфира. При этом исходную смесь из спирта, диметилового эфира и воды пропускают в реакторе через слой катализатора и превращают в продуктовую смесь, которую на первой стадии разделяют на богатую олефинами C_{5-} смесь, богатую углеводородами C_{5+} смесь и водную фазу. Благодаря высокой массовой доле воды в исходной смеси, составляющей от 20 до 91% в пересчете на общую массу водно-спиртовой смеси, удается получать в высоком количестве низшие олефины.

В основу изобретения была положена задача разработать способ и соответствующую установку получения синтетического бензина из оксигенатов, прежде всего из спиртов, особенно с низким содержанием олефинов, каковые способ и установка позволяли бы получать бензин с изменяемым составом и с возможностью его целенаправленного регулирования.

Указанная задача решается с помощью способа получения синтетического бензина (в виде фракции стабилизированного бензина), заключающийся в выполнении следующих стадий:

I) исходный спирт с массовой долей воды менее 20% подвергают в содержащем катализатор реакторе каталитическому превращению в продуктовую смесь, содержащую воду и углеводородную смесь из олефинов, н-парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов,

II) полученную на стадии I) продуктовую смесь разделяют на жидкую углеводородную фазу, водную фазу, содержащую непрореагировавший спирт, и газовую фазу, содержащую углеводороды C_1-C_5,

III) полученную на стадии II) газовую фазу возвращают на стадию I),

IV) полученную на стадии II) жидкую углеводородную фазу разделяют на углеводородную фрак-

цию C_3-C_4 и фракцию бензиновых углеводородов (фракцию C_{5+}), содержащую дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов,

V) полученную на стадии IV) фракцию бензиновых углеводородов разделяют на дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов и фракцию стабилизированного бензина.

Исходным спиртом называют используемый при осуществлении предлагаемого в изобретении способа сырой спирт. Специалисту известно, что спирт, прежде всего спирт технического качества, может содержать также воду в некотором количестве.

В одном из вариантов исходный спирт представляет собой водно-спиртовую смесь.

Согласно изобретению исходный спирт содержит воду в массовой доле менее 20, предпочтительно менее 15, прежде всего менее 5%.

Массовая доля указана в % в пересчете на общую массу.

В одном из вариантов массовая доля воды в исходном спирте составляет по меньшей мере 1% в пересчете на общую массу исходного спирта.

В одном из вариантов массовая доля воды в исходном спирте составляет от 1 до менее 20, предпочтительно от 1 до менее 15%, от общей массы исходного спирта.

В одном из вариантов исходный спирт представляет собой безводный спирт.

Исходный спирт подают в жидком или газообразном виде в циркулирующий газ.

В одном из вариантов циркулирующий газ представляет собой газовую фазу, возвращаемую на стадии III) в реактор на стадию I).

Циркулирующий газ нагревают совместно с исходным спиртом до температуры реакции. Полученную смесь подают в газообразном виде в реактор. Эту смесь называют исходным газом.

В одном из вариантов каталитическое превращение исходного спирта в продуктовую смесь, содержащую воду и углеводородную смесь из олефинов, н-парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов, происходит в содержащем катализатор реакторе в исходном газе, содержащем исходный спирт с массовой долей воды менее 20% в пересчете на общую массу этого исходного спирта.

В одном из вариантов мольная доля спирта (чистый спирт без воды) во всем исходном газе на входе в реактор составляет от 20 до 90 мол.% в пересчете на общее количество веществ исходного газа.

В одном из вариантов исходный газ содержит инертный газ и исходный спирт.

В одном из вариантов исходный газ содержит исходный спирт и возвращаемые компоненты.

В предпочтительном варианте предлагаемым в изобретении способом на стадии I) получают углеводородную фракцию с низкой долей олефинов. В одном из вариантов массовая доля олефинов в образовавшейся углеводородной смеси составляет менее 20, предпочтительно менее 10, особенно предпочтительно менее 5, прежде всего менее 2%, от общей массы образовавшейся углеводородной смеси.

В одном из вариантов, варианте V1, предлагаемый в изобретении способ предусматривает выполнение следующих стадий:

а) спирт подвергают в содержащем катализатор реакторе каталитическому превращению в продуктовую смесь, содержащую воду и углеводородную смесь из олефинов, н-парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов,

б) полученную на стадии а) продуктовую смесь разделяют на жидкую углеводородную фазу, водную фазу, содержащую непрореагировавший спирт, и газовую фазу, содержащую углеводороды C_1-C_5,

в) от полученной на стадии б) водной фазы отделяют непрореагировавший спирт,

г) отделенный на стадии в) спирт возвращают в качестве исходного вещества на стадию а),

д) газовую фазу со стадии б) разделяют на первую и вторую части и первую часть полученной на стадии б) газовой фазы возвращают на стадию а),

е) от второй части газовой фазы со стадии д) отделяют углеводороды C_3-C_5,

ж) полученные на стадии е) углеводороды C_3-C_5 объединяют с полученной на стадии б) жидкой углеводородной фазой,

з) полученную на стадии ж) жидкую углеводородную фазу разделяют на углеводородную фракцию C_3-C_4 и фракцию бензиновых углеводородов (фракцию C_{5+}), содержащую дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов,

и) отделенную на стадии з) фракцию C_3-C_4 возвращают в качестве исходного вещества на стадию а),

к) полученную на стадии з) фракцию бензиновых углеводородов разделяют на дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов и фракцию стабилизированного бензина.

Согласно изобретению на стадии I), соответственно на стадии а) варианта V1 осуществления предлагаемого в изобретении способа каталитическое превращение исходного спирта в продуктовую смесь, содержащую воду и углеводородную смесь из олефинов, н-парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов, происходит в реакторе, предпочтительно изотермическом реакторе.

Согласно изобретению термин "спирт" охватывает органические соединения R-OH, содержащие по меньшей мере одну OH-группу (гидроксигруппу), которая присоединена к алкильному остатку (R). Под "спиртом" согласно изобретению подразумевают не только один-единственный спирт, но и смесь нескольких спиртов. В последующем описании для лучшего понимания используемый спирт или исполь-

зуемую смесь нескольких спиртов обобщенно называют "исходным спиртом". В исходном спирте может содержаться вода.

Каталитическое превращение происходит в несколько реакционных стадий. Из спирта образуется простой эфир, а из него в последующем образуются олефины. В ходе дальнейших последовательных реакций в таком случае образуются различные углеводороды, состоящие из олефинов, н-парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов. При неполном превращении в продукте кроме исходного спирта содержатся также промежуточные продукты реакции, такие как простые эфиры и низшие олефины (этилен, пропилен, бутилен).

Под простыми эфирами согласно изобретению подразумеваются органические соединения, которые содержат простую эфирную группу R-O-R, в которой атом кислорода (O) замещен алкильными остатками (R). Простые эфиры образуются из спиртов, предпочтительно на кислотном катализаторе, в результате их дегидратации (отщепления воды). В зависимости от используемого спирта образуются различные простые эфиры в качестве промежуточных продуктов. Из метанола образуется диметиловый эфир, из этанола - диэтиловый эфир, а из пропанола - дипропиловый эфир.

Спирт целесообразно и предпочтительно выбирать из соединений, содержащих по меньшей мере одну OH-группу, которая присоединена к алкильному остатку с 1-3 атомами углерода. Алкильный остаток может быть как разветвленным, так и неразветвленным.

В предпочтительном варианте спирт выбран из метанола, этанола, изопропилового спирта (2-пропанола), н-пропанола (1-пропанола), а в особенно предпочтительном варианте спирт представляет собой метанол.

Исходный спирт можно сначала синтезировать в соответствии с уровнем техники. Одно из преимуществ предлагаемого в изобретении способа состоит в том, что содержащуюся в продукте реакции воду (например, в сыром метаноле) нет необходимости отделять перед его поступлением в реактор, а можно совместно со спиртом подавать в процесс. Связанное с этим преимущество состоит тем самым в возможности сэкономить на ступени дистилляции.

Обычно исходный спирт представляет собой водно-спиртовую смесь с долей воды менее 20% от его общей массы. В одном из вариантов исходный спирт содержит воду в массовой доле от 1 до 20% в пересчете на общую массу водно-спиртовой смеси. В одном из вариантов исходный спирт содержит воду в массовой доле менее 20% в пересчете на общую массу водно-спиртовой смеси, предпочтительно менее 15, особенно предпочтительно менее 10%.

Связанное с этим преимущество состоит в возможности получения на стадии a) варианта V1 углеводородной смеси с массовой долей олефинов менее 20% от общей массы этой образовавшейся углеводородной смеси.

Присутствие воды в большем количестве (в виде водяного пара) в реакторе, с одной стороны, способствовало бы образованию низших олефинов, а с другой стороны, сокращало бы образование тяжелых углеводородов.

Помимо этого присутствие воды приводит также к некоторому сокращению срока службы катализатора из-за дезактивации (отчасти необратимой) его активных кислотных центров.

Тем самым контроль содержания воды в исходном газе, поступающем в реактор, является немаловажным, а низкое содержание воды в исходном спирте, составляющее менее 20%, предпочтительно не только для образовавшегося продукта, но и с экономической точки зрения.

Связанное с этим преимущество состоит и в меньшем содержании олефинов в конечном продукте. Бензин с низким содержанием олефинов отличается крайне высокой стойкостью при хранении. При этом прежде всего октановое число бензина остается постоянным на протяжении длительного времени.

В одном из вариантов спирт получен из возобновляемого сырья, благодаря чему возможно получение стойкого, CO_2-нейтрального бензина.

Для каталитического превращения спирт, например метанол, подают в зону реакции в содержащем катализатор реакторе и полностью или не полностью превращают в ней.

В одном из вариантов указанная подача осуществляется под давлением в пределах от 5 до 15 бар.

Температура на входе в реактор в варианте с получением обедненного ароматическими углеводородами бензина в качестве продукта составляет от 300 до 350°C.

В варианте с получением обогащенного ароматическими углеводородами бензина в качестве продукта температура на входе в реактор составляет от 350 до 460°C.

Обычно катализатор содержит цеолиты в качестве каталитически активного компонента. В одном из вариантов катализатор содержит цеолиты типа ZSM-5. В одном из вариантов применяют катализатор ZSM-5 с отношением SiO_2 к Al_2O_3 в цеолитах по меньшей мере 30:1, предпочтительно выше.

Реакция по превращению метанола в углеводороды на цеолитсодержащем катализаторе является высокоэкзотермической. Температура реакции оказывает очень большое влияние на скорость реакции и тем самым на состав продукта реакции и селективность процесса. Слишком значительное возрастание температур вследствие экзотермичности может привести к быстрой дезактивации активных центров катализатора, что отрицательно сказывается на продолжительности реакции между циклами регенерации

катализатора и на сроке его службы.

Предпосылкой целенаправленного управления процессом (касательно состава продукта реакции и селективности по основному продукту) и экономичного ведения технологического процесса (срок службы катализатора, частота циклов его регенерации, нагрузка на катализатор) является управление экзотермичностью реакция путем внутреннего охлаждения слоя катализатора.

После загрузки свежего катализатора в реактор, соответственно после регенерации катализатора весь исходный спирт в начале процесса попадает на первый слой катализатора и реагирует на нем, что влечет за собой значительное возрастание температуры в этой части и ослабление активных центров из-за их частичной дезактивации. Возрастание температуры в последующих частях катализатора постепенно замедляется, поскольку от исходного спирта остается все меньше и меньше и тем самым его прореагировавшее количество постепенно уменьшается.

При следующей подаче спирта температура в первой части катализатора возрастает уже не столь значительно, поскольку в этой части катализатора вследствие уже достигших высокого уровня температур активность катализатора снизилась. Поэтому температурный фронт продвигается дальше в следующий, все еще более активный слой катализатора.

Эффективный отвод теплоты реакции имеет существенное значение.

В одном из вариантов осуществления предлагаемого в изобретении способа при получении обедненного ароматическими углеводородами продукта разность температур в слое катализатора в зоне температурного фронта составляет максимум 40 K в начале реакционного периода и максимум 20 K в конце него.

В одном из вариантов при получении обедненного ароматическими углеводородами продукта температура в слое катализатора составляет в зависимости от степени его дезактивации от 300 до 370°C.

В варианте осуществления процесса по получению обогащенного ароматическими углеводородами продукта разность температур в слое катализатора в зоне температурного фронта составляет максимум 70 K в начале реакционного периода и максимум 30 K в конце него.

В одном из вариантов при получении обогащенного ароматическими углеводородами продукта температура в слое катализатора составляет в зависимости от степени его дезактивации от 350 до 490°C.

Отвод теплоты реакции из зоны реакции в реакторе происходит путем теплообмена.

В одном из вариантов реактор имеет внутренние устройства в виде плит, труб и иных элементов для теплообмена, при этом катализатор находится в таких элементах, а охлаждающая среда - снаружи них или наоборот. Поток реакционного газа может проходить в осевом направлении (сверху вниз или снизу вверх) или в радиальном направлении (от внутренней центральной трубы наружу) во избежание слишком высоких потерь давления.

В теплообменных элементах или же снаружи них находится теплоноситель. В качестве теплоносителя возможно использование всех пригодных для этого сред, которые испаряются, соответственно конденсируются или сохраняют свое агрегатное состояние в интервале температур реакции и регенерации и отводят теплоту реакции путем конвективного теплообмена.

Теплоноситель для отвода теплоты реакции совершает постоянную циркуляцию. Он поглощает тепло из зоны реакции, протекает наружу (вовне слоя катализатора), отдает его второму теплоносителю, предпочтительно кипящей воде, либо внутри реактора, либо снаружи него в отдельном теплообменнике и затем возвращается обратно в зону реакции для поглощения тепла.

Охлаждение теплоносителя происходит снаружи реактора в теплообменнике, в котором предпочтительно образуется насыщенный пар с давлением по меньшей мере 20 бар, особенно предпочтительно по меньшей мере 40 бар.

Теплоноситель при этом может также подводиться к зоне реакции в нескольких зонах с различной в каждой из них температурой. Достигаемый благодаря этому эффект заключается в том, что в области высокой температуры реакции температуру теплоносителя можно установить на значение, которое ниже, чем в областях с более низкой температурой реакции. Верхний предел количества теплообменных зон с различной в каждой из них температурой ограничен лишь экономичностью реактора.

В качестве реактора можно также использовать реактор, в котором теплота реакции отводится по принципу тепловых труб. При использовании этого принципа теплоноситель находится внутри теплообменных элементов, где он испаряется в результате поглощения тепла из реакционной системы и вновь конденсируется в результате отдачи тепла второму теплоносителю (предпочтительно кипящей воде), который находится предпочтительно в верхней части реактора вне слоя катализатора и охлаждает теплообменные элементы. Конденсация и испарение внутри теплообменных элементов происходят в замкнутой системе. Кипящая вода испаряется при поглощении тепла от теплоносителя. Образующийся при этом насыщенный пар предпочтительно имеет давление по меньшей мере 20 бар, особенно предпочтительно по меньшей мере 40 бар. Реакционный газ в такого типа реакторе может протекать через слой катализатора либо аксиально (сверху вниз или снизу вверх), либо в радиальном направлении во избежание слишком высоких потерь давления (от внутренней центральной трубы наружу).

В одном из вариантов реактор (R) представляет собой изотермический трубчатый реактор.

Согласно изобретению на стадии I), соответственно а) в варианте V1 происходит превращение спирта, например метанола, в продуктовую смесь, содержащую воду и углеводородная смесь, содержащую олефины, н-парафины, изопарафины, ароматические углеводороды и нафтены. В предпочтительном варианте массовая доля олефинов в образовавшейся углеводородной смеси составляет менее 20, предпочтительно менее 10, особенно предпочтительно менее 5, прежде всего менее 2%, от ее общей массы.

В одном из вариантов реакционную смесь затем охлаждают в теплообменниках, аппаратах воздушного охлаждения и аппаратах водяного охлаждения до 45, предпочтительно до 35°C. В одном из вариантов охлаждение осуществляется с применением еще одного аппарата с охлаждением холодильным агентом до 5°C.

В процессе охлаждения конденсируются вода, спирт и конденсирующиеся углеводороды. Эту продуктовую смесь разделяют на следующей стадии на три фракции.

Согласно изобретению продуктовую смесь, полученную на стадии I), соответственно а), разделяют на стадии II), соответственно б) в варианте V1 на жидкую углеводородную фазу, водную фазу, содержащую непрореагировавший спирт, и газовую фазу, содержащую углеводороды C_1-C_5.

В одном из вариантов разделение продуктовой смеси осуществляется в трехфазном сепараторе (S). В водной фазе со стадии II), соответственно б) в варианте V1 содержатся непрореагировавшие в ходе реакции спирты, например метанол. Непрореагировавшие промежуточные продукты могут после разделения на стадии II), соответственно б) в варианте V1 содержаться как в газовой фазе (например, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, этилен), так и в жидкой углеводородной фазе (например, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, дипропиловый эфир, пропилен, бутилен).

В одном из вариантов непрореагировавший спирт отделяют от водной фазы. Эта стадия в варианте V1 представляет собой стадию в).

В одном из вариантов водную фазу, полученную на стадии II), соответственно б) в варианте V1, разделяют в сепарирующем устройстве на воду и непрореагировавший спирт и последний возвращают на стадию I), соответственно а) в варианте V1.

В одном из вариантов разделение осуществляется в разделительном устройстве K3. В одном из вариантов разделительное устройство K3 представляет собой колонну.

В одном из вариантов разделение осуществляется при давлении в пределах от 2 до 3 бар. Разделительное устройство K3 оснащено холодильником головного продукта и кипятильником. В одном из вариантов температура верха составляет от 70 до 90°C, предпочтительно от 80 до 85°C, а температура низа - от 110 до 150°C, предпочтительно от 120 до 130°C.

В одном из вариантов отделенный спирт возвращают в качестве исходного вещества в реактор. Эта стадия в варианте V1 представляет собой стадию г).

В одном из вариантов отделенный спирт в жидком виде совместно с исходным спиртом подают в контур циркуляции газа на напорной стороне компрессора и совместно с циркулирующим газом (т.е. газовой фазой, полученной на стадии II), соответственно б) в варианте V1 нагревают в теплообменниках путем охлаждения горячего продукта реакции в противотоке к нему и при этом испаряют. После окончательного нагрева до температуры реакции смесь в газообразном виде входит в реактор.

Поскольку под применяемым спиртом в предпочтительном варианте подразумевается метанол, такой контур называют также контуром циркуляции метанола.

Согласно изобретению газовую фазу, полученную на стадии II), соответственно б) в варианте V1, возвращают на стадию I), соответственно а) в варианте V1.

В одном из вариантов газовая фаза со стадии II), соответственно б) в варианте V1 содержит легкие газообразные углеводороды, которые не конденсируются при охлаждении продукта реакции. К ним относятся инертные компоненты, которые более не претерпевают превращения в зоне реакции в реакторе (такие, например, как метан, этан, CO_2, азот), а также продукты промежуточных реакций (такие, например, как диметиловый эфир, этилен), которые при повторном использовании в реакторе реагируют далее и превращаются в требуемые бензиновые углеводороды.

В одном из вариантов малую долю газовой фазы со стадии II) отбирают из контура циркуляции газа во избежание тем самым скопления инертных компонентов в контуре циркуляции газа.

Давление исходного газа на входе в реактор целесообразно поддерживать на заданном уровне. В предпочтительном варианте настройка давления на входе в реактор может осуществляться регулированием отбора газа из контура его циркуляции при возрастании давления на входе в реактор.

Основную часть циркулирующего газа возвращают в реактор.

В одном из вариантов газовую фазу, полученную на стадии II), соответственно б) в варианте V1, разделяют на части и первую часть (которая является основной частью) возвращают в реактор R. Такое разделение осуществляется путем открытия клапана, предусмотренного в газопроводе, идущем от трехфазного сепаратора к разделительному устройству K4, и открывающегося при избыточном давлении на входе в реактор. Другая, вторая часть газовой фазы поступает в компрессор, который сжимает этот газ и подает его в реактор. В варианте V1 эта стадия представляет собой стадию д). В одном из вариантов разделительное устройство K4 представляет собой колонну.

Основная часть газовой фазы (первая часть) подается компрессором в качестве циркулирующего газа обратно на вход в реактор (на стадию I), соответственно а) в варианте V1, где она разбавляет исходное вещество. Этим компрессором компенсируются потери давления в контуре циркуляции газа и может регулироваться количество циркулирующего газа (в соответствии с заданным объемным расходом).

Другая часть газовой фазы (вторая часть) путем регулирования давления на входе в реактор выводится из установки.

Вторую часть газовой фазы разделяют на последующей стадии. В варианте V1 эта стадия представляет собой стадию е).

В одном из вариантов газовую фазу не разделяют на части и тем самым в реактор не возвращают никакой поток циркулирующего газа (т.е. часть газовой фазы со стадии II), соответственно б) в варианте V1). Всю газовую фазу после ее отделения в трехфазном сепараторе выводят из установки. В этом варианте требуемые температуры в реакторе можно поддерживать исключительно путем внутриреакторного охлаждения слоя катализатора, в соответствии с чем отсутствует необходимость в разбавлении исходных веществ циркулирующим газом.

В одном из вариантов разделение второй части газовой фазы осуществляется в разделительном устройстве K4, например в газосепарационной колонне. Разделение газовой фазы происходит при давлении в пределах от 10 до 20 бар, предпочтительно от 15 до 16 бар. Газ перед его входом в разделительное устройство необходимо сжимать до этого давления. Газосепарационная колонна оснащена холодильником головного продукта. Температура верха составляет от -30 до -10°C, предпочтительно от -20 до -25°C.

При этом происходит отделение углеводородов C_3-C_5.

Эти отделенные углеводороды C_3-C_5 на последующей стадии объединяют с жидкой углеводородной фазой, полученной на стадии II), соответственно б) в варианте V1. В варианте V1 эта стадия представляет собой стадию ж).

В одном из вариантов от части газовой фазы, полученной на стадии II), соответственно б) в варианте V1, в сепарирующем устройстве отделяют углеводородную фракцию C_3-C_5 и объединяют ее с жидкой углеводородной фазой, полученной на стадии II).

В одном из вариантов эту углеводородную фазу затем на стадии IV) разделяют на фракцию C_3-C_4 и фракцию бензиновых углеводородов, содержащую дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов.

Жидкая углеводородная фаза, полученная на стадии II), соответственно б) в варианте V1, содержит в зависимости от условий реакции больше или меньше углеводородов C_3 и C_4. При неполном превращении метанола образовавшийся в качестве промежуточного продукта диметиловый эфир (ДМЭ) также является компонентом продукта реакции. Одна часть ДМЭ содержится в жидкой углеводородной фазе. В жидкой углеводородной фазе содержатся главным образом соединения C_{5+}.

Углеводороды C_3 и C_4 могут представлять собой парафины: пропан, бутан и изобутан. При определенных условиях реакции, при которых исходное вещество превращается не полностью, из реактора могут также выходить и содержаться в жидкой углеводородной фазе олефиновые промежуточные продукты, такие как пропилен, бутилен, изобутилен.

В одном из вариантов жидкую углеводородную фазу, полученную на стадии II), соответственно б) в варианте V1, совместно с полученной фракцией C_3-C_5 подают в разделительное устройство K1.

На стадии IV), соответственно з) в варианте V1 осуществляется разделение углеводородов C_3-C_{5+} на:

углеводородную фракцию C_3 и C_4 и

фракцию бензиновых углеводородов (фракцию C_{5+}), содержащую дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов.

Под фракцией тяжелых ароматических углеводородов согласно изобретению подразумевается фракция, содержащая высокомолекулярные ароматические углеводороды. Они представляют собой ароматические углеводородные соединения, содержащие от 9 до 11 атомов углерода. Бензольное кольцо может быть при этом полиметилировано.

В одном из вариантов от жидкой углеводородной фазы в разделительном устройстве K1, которое может представлять собой колонну, отделяют фракцию C_3-C_4 в качестве головного продукта. Разделение в колонне осуществляется при давлении в пределах от 10 до 20 бар, предпочтительно от 13 до 17 бар. Колонна оснащена холодильником головного продукта и кипятильником. Температура верха составляет от 10 до 90°C, предпочтительно от 20 до 70°C, а температура низа составляет от 150 до 250°C, предпочтительно от 180 до 225°C. Эти параметры существенно зависят от состава разделяемой смеси.

В одном из вариантов головной продукт состоит из парафинов: пропана, бутана и изобутана. По меньшей мере одну часть этой фракции C_3-C_4 с подобным составом можно отводить в виде товарного продукта, представляющего собой "сжиженный газ (СНГ)".

В одном из вариантов фракция C_3-C_4 содержит олефины и/или диметиловый эфир и/или насыщенные углеводороды C_3-C_4.

В одном из вариантов по меньшей мере одну часть углеводородной фракции C_3-C_4, отделенной на

стадии IV), возвращают в контуре циркуляции для входа в реактор в качестве исходного вещества на стадии I), соответственно a) в варианте V1.

Фракция бензиновых углеводородов (фракция C_{5+}), отделенная в разделительном устройстве, содержит согласно изобретению фракцию стабилизированного бензина и дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов, содержащую дурол, изодурол и другие полиметилированные ароматические углеводороды.

Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол) и изодурол (1,2,3,5-тетраметилбензол) представляют собой тяжелые метилированные ароматические углеводороды, которые обладают свойством затвердевать в интервале температур применения бензина (окружающая температура, до поступления топлива в двигатель). Так, температура затвердевания дурола составляет 79,2°C, а у изодурола она составляет -20°C. По этой причине такие тетраметилбензолы не должны содержаться в бензине.

При осуществлении предлагаемого в изобретении способа их отделяют, например путем дистилляции, от жидкой фазы углеводородного продукта.

Фракцию бензиновых углеводородов со стадии IV), соответственно з) в варианте V1, содержащую углеводороды C_{5+}, на стадии V), соответственно к) в варианте V1 разделяют далее на дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов и фракцию стабилизированного бензина.

В одном из вариантов дуролсодержащая фракция тяжелых ароматических углеводородов содержит дурол, изодурол и полиметилированные ароматические углеводороды.

В одном из вариантов разделение фракции бензиновых углеводородов осуществляется в разделительном устройстве K2. Такое разделительное устройство K2 может представлять собой колонну, оснащенную холодильником головного продукта и кипятильником.

В одном из вариантов разделение осуществляется при давлении в пределах от 1 до 3 бар, предпочтительно от 1,2 до 2,5 бара, при температуре верха в пределах от 50 до 90°C, предпочтительно от 60 до 75°C, и при температуре низа в пределах от 200 до 260°C, предпочтительно от 230 до 240°C.

При этом получают фракцию стабилизированного бензина и дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов. Фракция стабилизированного бензина представляет собой требуемый продукт, а именно бензин, с высоким октановым числом более 90 ROZ (октановое число по исследовательскому методу), предпочтительно не менее 95 ROZ.

В одном из вариантов дурол выкристаллизовывают из содержащей его фракции тяжелых ароматических углеводородов.

Для этого в одном из вариантов фракцию тяжелых ароматических углеводородов подают в кристаллизатор KR1, в котором путем кристаллизации отделяют дурол, выкристаллизующийся при температуре примерно 79-80°C.

В одном из вариантов выкристаллизовывавшийся дурол растворяют в спирте и/или в бензиновых углеводородах и совместно с исходными и возвращаемыми спиртами возвращают на вход в реактор.

В одном из вариантов в реактор полностью или частично возвращают не чистый дурол, а кубовый продукт из разделительного устройства K2 (дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов) без отделения дурола. В этом случае не требуются никакой кристаллизатор KR1 и никакое устройство V1 для растворения дурола.

В одном из вариантов фракцию бензиновых углеводородов со стадии IV), соответственно з) в варианте V1 подвергают дальнейшему разделению в разделительном устройстве K2. В том случае, если разделительное устройство K2 представляет собой, например, колонну, при давлении в пределах от 1,1 до 3 бара, предпочтительно от 1,2 до 2,5 бара, в верху колонны при температуре от 30 до 50°C отделяют изопентан, в боковом отводе при температуре от 50 до 100°C отделяют кипящую фракцию парафиновых углеводородов C_6-C_7, а в еще одном боковом отводе отделяют фракцию стабилизированного бензина. Изопентан и фракцию стабилизированного бензина затем смешивают. Полученная смесь соответствует требуемому продукту, представляющему собой стабилизированный бензин. В низу при его температуре от 220 до 250°C, предпочтительно от 230 до 240°C, получают дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов.

В одном из вариантов фракцию углеводородов C_6-C_7, соответственно ее часть возвращают в реактор на стадию I), соответственно a) в варианте V1.

Одно из преимуществ предлагаемого в изобретении способа состоит в том, что благодаря сопряжению нескольких контуров циркуляции веществ к реактору/от него в процессе синтеза углеводородов становится возможной настройка изменяемых условий реакций в широких пределах.

Особым отличительным признаком предлагаемого в изобретении способа является высокая гибкость по изменению состава продукта путем варьирования технологических параметров. Предлагаемый в изобретении способ должен обеспечивать возможность реагирования на особые требования к составу бензина. Так, возможно получение бензина или бензиновой смеси с составом, который соответствует экономическим и экологически-политически требованиям. Предлагаемый в изобретении способ прежде всего позволяет получать образующий при сгорании мало вредных веществ бензин с пониженным выбросом CO_2 и сниженным потенциалом образования твердых частиц (сажи). По мере необходимости

возможно получение бензиновой смеси с высоким октановым числом, которая характеризуется высоким содержанием высокооктановых изопарафиновых и/или ароматических компонентов.

Для двигателей большой мощности необходимы бензины с очень высоким октановым числом (ROZ 98 и выше). Таких очень высоких октановых чисел невозможно более достичь исключительно за счет высокого содержания изопарафинов в бензине. Для этого дополнительно к изопарафинам необходимо наличие в бензине еще и определенного количества высокооктановых ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды позволяют достигать октановых чисел до примерно ROZ 120-150 (например, толуол позволяет достигать ROZ 124, параксилол позволяет достигать ROZ 146).

По причине повышенного содержания ароматических углеводородов бензин класса "премиум" хотя и не может достичь экологически благоприятного высокого соотношения H:C, однако обладает очень хорошими свойствами сгорания благодаря высокому октановому числу, вследствие чего снижается расход топлива. Несмотря на повышенное содержание углерода и этот бензин способен внести свой склад в сокращение выбросов CO_2 благодаря его получению по технологии PtL ("power-to-liquid", технология синтеза жидких топлив с использованием электроэнергии) и по возможности из сырья, происходящего из "воспроизводимого" (биомасса для производства CO_2) или "регенеративного" (вода для производства водорода) источника либо из промышленных отходящих газов (CO_2, соответственно CO_2 и H_2).

Еще одно преимущество предлагаемого в изобретении способа и предлагаемой в изобретении установки состоит в возможности не только их интеграции в технологическую цепочку процесса PtL, но и комбинирования с традиционными процессами получения синтез-газа из ископаемого источника (например, природного газа) и последующего синтеза метанола из этого синтез-газа.

При осуществлении предлагаемого в изобретении способа в предпочтительном варианте можно в качестве исходного вещества использовать стабилизированный сырой (технический) метанол без необходимости его дальнейшей очистки путем затратоемкого отделения содержащихся в нем воды, а также других спиртов и оксигенатов.

Получаемые предлагаемым в изобретении способом бензины могут использоваться не только непосредственно в качестве топлива в двигателе, но и в качестве смесевых бензинов на нефтеперерабатывающих заводах для примешивания в парк смешения бензина. В качестве смесевых бензинов они служат, во-первых, для повышения октанового числа, а во-вторых, для уменьшения так называемого углеродного следа бензина, производимого на нефтеперерабатывающих заводах.

При применении бензина с высоким содержанием изопарафинов и низким содержанием ароматических углеводородов в качестве смесевого бензина снижают долю углерода в смешанном готовом бензине и таким путем уменьшают содержание CO_2 в отработавших газах и потенциал образования твердых частиц при сгорании.

Преимущество предлагаемого в изобретении способа состоит в возможности получения им бензинов с изменяемым составом путем соответствующего регулирования технологических параметров.

В предпочтительном варианте при осуществлении предлагаемого в изобретении способа можно целенаправленно регулировать технологические параметры, такие как нагрузка на катализатор, температура, степень превращения и возврат определенных промежуточных продуктов, таким образом, чтобы получать бензин с высоким содержанием изопарафинов/низким содержанием ароматических углеводородов или с высоким содержанием ароматических углеводородов.

Ниже описано два варианта для предельных случаев "высокое содержание изопарафинов и низкое содержание ароматических углеводородов в бензине" и "высокое содержание ароматических углеводородов в бензине".

Согласно изобретению бензин с высоким содержанием изопарафинов и низким содержанием ароматических углеводородов (обедненный ароматическими углеводородами) содержит изопарафины в массовой доле от 50 до 65% и ароматические углеводороды в массовой доле от 20 до 35%. Бензин с высоким содержанием ароматических углеводородов (обогащенный ароматическими углеводородами) содержит ароматические углеводороды в массовой доле от 35 до 70% и изопарафины в массовой доле от 25 до 45%.

В одном из вариантов бензин с высоким содержанием изопарафинов и низким содержанием ароматических углеводородов (обедненный ароматическими углеводородами) содержит изопарафины в массовой доле от 50 до 60% и ароматические углеводороды в массовой доле от 25 до 35%. Бензин с высоким содержанием ароматических углеводородов (обогащенный ароматическими углеводородами) содержит ароматические углеводороды в массовой доле от 40 до 60% и изопарафины в массовой доле от 25 до 45%.

Массовая доля указана в % в пересчете на общую массу.

Однако предлагаемым в изобретении способом возможно также получение бензинов с составом, который занимает промежуточное положение между обоими указанными предельными случаями. Технологическими параметрами, которые можно регулировать индивидуально, являются, например, нагрузка на катализатор, продолжительность контакта с катализатором, температура реакции, скорость потока, общее давление в реакторе и парциальные давления отдельных компонентов.

Мерой нагрузки на катализатор является такой параметр, как среднечасовая скорость подачи жид-

кости (ССПЖ). Она представляет собой отношение объемного расхода жидкости, в данном случае используемого спирта, к объему катализатора.

При осуществлении предлагаемого в изобретении способа ССПЖ определяется как количество жидкого спирта (при комнатной температуре и нормальном давлении), отнесенное к 1 $м^3$ катализатора, и указывается в $м^3_{спирт}/ч\text{-}м^3_{кат}$.

Нагрузка на катализатор отражает количество чистого исходного спирта (без воды), проходящее в час через катализатор данного объема.

В соответствии с механизмом вышеописанной МТН-реакции (от англ. "methanol-to-hydrocarbons", переработка метанола в углеводороды) при превращении метанола сначала образуются ДМЭ и олефины. Эти первые стадии реакции протекают сравнительно медленно, тогда как последующие стадии реакции олефинов с метанолом с образованием следующих олефинов, соответственно CH_2-фрагментов и последовательные реакции представляют собой протекающие крайне быстро реакции.

Получение бензина с высоким содержанием изопарафинов/низким содержанием ароматических углеводородов (обедненного ароматическими углеводородами, обогащенного изопарафинами бензина)

Решающее значение для образования изопарафинов с высокой их долей в продуктовой смеси имеет прежде всего неполное превращение исходных веществ, например метанола. Последующие пояснения даются на примере использования метанола.

Высокая нагрузка на катализатор по метанолу приводит к неполной реакции, соответственно лишь к частичному превращению поступившего в реактор метанола. Из реактора выходят непрореагировавший метанол, а также промежуточные продукты, такие как диметиловый эфир и олефины. С повышением нагрузки на катализатор снижается содержание ароматических углеводородов в продукте. Возврат олефинсодержащей фракции C_3-C_4 способствует образованию изопарафинов в ходе реакции.

В одном из вариантов нагрузка на катализатор по спирту (например, по метанолу) для образования обогащенного изопарафинами бензина составляет от 2 до 5, предпочтительно от 2,5 до 4 $м^3_{МеОН}/ч\text{-}м^3_{кат}$, в пересчете на общий объем содержащегося в реакторе катализатора.

Высокая нагрузка на катализатор по метанолу обуславливает повышение доли олефиновых углеводородов в продукте реакции.

Продолжительность контакта исходного вещества с катализатором в его слое также влияет на состав продукта. Преимущество предлагаемого в изобретении способа состоит в возможности согласования продолжительности контакта с катализатором в его слое в направлении потока реакционного газа с требованиями, которые предъявляются описанными выше отдельными стадиями МТН-реакции.

В одном из вариантов нагрузку на катализатор и продолжительность контакта с ним настраивают (регулируют), изменяя живое сечение потока путем принятия конструктивных мер, например путем изменения диаметра катализаторных труб. Увеличение живого сечения потока в слое катализатора приводит к увеличению продолжительности контакта с катализатором и уменьшению нагрузки на него. При уменьшении живого сечения потока возникает противоположный эффект.

В одном из вариантов для образования обогащенного изопарафинами бензина катализатор частично разбавляют инертным материалом. Примешивание инертного материала оказывает целенаправленное влияние на объем катализатора. В результате разбавления катализатора неактивным материалом объем катализатора на соответствующем участке реактора уменьшается, однако условия перемещения потоков остаются неизменными (при условии, что инертный материал имеет такую же форму частиц, что и катализатор, а объем пустот соответствует объему пустот в слое сыпучего катализатора без инертного материала). При этом продолжительность контакта с катализатором уменьшается, а нагрузка на него увеличивается. При использовании цеолитов в качестве катализатора в одном из вариантов применяют алюмооксидные материалы (керамику) в качестве инертного материала.

В зоне входа метанола в слой катализатора происходят медленные реакции дегидратации с образованием диметилового эфира и воды, а также с образованием олефинов, соответственно CH_2-фрагментов из оксигенатов: метанола и ДМЭ.

Для образования бензина с высоким содержанием изопарафинов на первом участке слоя катализатора в направлении потока нагрузку на катализатор и продолжительность контакта с ним настраивают на значения, которые обеспечивают неполное превращение метанола в ДМЭ.

На следующем участке слоя катализатора в направлении потока необходимы крайне короткая продолжительность контакта с катализатором и крайне высокая нагрузка на него с целью обеспечить прерывание МТН-реакции при образовании олефинов.

Лишь на последнем, нижнем участке слоя катализатора необходимо настраивать большую продолжительность контакта с катализатором и меньшую нагрузку на него с тем, чтобы образовывались требуемые бензиновые углеводороды с низким содержанием ароматических углеводородов.

При этом нагрузка на катализатор в этой зоне предпочтительно должна быть настолько высокой, чтобы промежуточные продукты не могли реагировать далее до образования конечных продуктов и чтобы в продукте реакции еще содержались непрореагировавшие компоненты, такие как метанол, ДМЭ и олефины.

В одном из вариантов осуществляется возврат фракции C_3-C_4, отделенной на стадии IV), соответст-

венно з) в варианте V1, на вход в реактор в качестве исходного вещества, используемого на стадии I), соответственно а) в варианте V1. Таким путем стимулируется образование изопарафинов. В результате этого олефиновые углеводороды, соответственно образующиеся из них CH_2-фрагменты могут на входе в слой катализатора сразу же реагировать со спиртом, например метанолом, и приводить тем самым к ускорению MTH-реакции (переработка метанола в углеводороды). При дальнейшем протекании реакции CH_2-фрагменты метилируют другие образовавшиеся углеводороды, такие как н-парафины, нафтены и ароматические углеводороды. Поскольку образование ароматических углеводородов в описанных выше условиях реакции подавляется, образуются главным образом изопарафины в результате присоединения метальных групп к образовавшимся н-парафинам. В одном из вариантов для увеличения степени разветвления изопарафинов на последнем участке слоя катализатора, например в нижней трети, используют цеолитный катализатор типа ZSM-5, модифицированный активным компонентом для активации реакций изомеризации, таким как металлический компонент, например никель.

Состав продукта в предпочтительном варианте можно регулировать изменением степени превращения оксигенатов, например метанола.

Степень превращения, например, метанола регулируют, как описано выше, посредством температуры реакции и нагрузки на катализатор. При высокой нагрузке на катализатор по исходному метанолу (более 3 $ч^{-1}$ при большом количестве метанола на объем катализатора) и при низких температурах реакции (300-350°C) удается добиться того, что не весь поданный в реактор метанол превращается на катализаторе, а образующиеся в ходе реакции бензиновые углеводороды равным образом лишь частично реагируют далее до конечного продукта ароматических углеводородов.

Наряду с непрореагировавшим метанолом в этих условиях лишь не полностью реагирует далее до углеводородов и диметиловый эфир, образующийся в качестве промежуточного продукта в результате дегидратации метанола.

В одном из вариантов степень превращения метанола для получения обогащенного изопарафинами бензина составляет от 70 до 90%, предпочтительно от 70 до 80%.

Еще одним технологическим параметром, позволяющим регулировать состав продукта, является парциальное давление метанола.

Парциальное давление метанола отражает долю метанола в общем исходном веществе, поступающем в реактор. Эта величина рассчитывается как произведение мольной доли метанола в исходном газе на общее давление на входе в реактор. Парциальное давление метанола является мерой степени разбавления метанола инертными компонентами и влияет на степень превращения метанола. Низкие парциальные давления метанола указывают на высокую степень разбавления этого реагента, с увеличением степени разбавления которого возрастает степень его превращения.

В результате рециркуляции определенных компонентов (например, циркулирующего газа в виде углеводородов C_1-C_4, а также ДМЭ) или возврата сжиженных газообразных компонентов C_3/C_4 устанавливается определенный объемный расход через слой катализатора, вследствие чего в зависимости от входного сечения слоя катализатора и от таких параметров, как давление и температура, устанавливается определенная скорость потока реакционного газа в реакторе.

Для эффективной передачи тепла из зоны реакции теплоносителю необходима высокая скорость потока реакционной смеси через слой катализатора. Слишком низкие скорости потока обуславливают низкий коэффициент теплоотдачи со стороны газа. Слишком же высокие скорости потока являются причиной высоких потерь давления на слое катализатора, прежде всего при длине пути потока через слой катализатора в несколько метров.

Поэтому должен использоваться некоторый средний диапазон скорости потока, в котором одновременно обеспечиваются хорошая теплопередача и низкие потери давления.

В одном из вариантов скорость потока реакционной смеси составляет от 0,8 до 3,0 м/с, предпочтительно от 1,5 до 2,5 м/с.

В одном из вариантов для получения обогащенного изопарафинами бензина мольная доля спирта, например метанола, в общем количестве веществ в исходном газе на входе в реактор составляет от 25 до 50 мол.%, предпочтительно от 25 до 40 мол.%, при этом исходный газ содержит исходный спирт и возвращаемые компоненты.

В одном из вариантов под "возвращаемыми компонентами" подразумеваются углеводородные фракции, которые в описании отдельных стадий называют "возвращаемыми на стадию I)".

Возвращаемые компоненты содержат по меньшей мере полученную на стадии II) газовую фазу (циркулирующий газ).

В одном из вариантов возвращаемые компоненты дополнительно содержат отделенную на стадии IV) фракцию C_3-C_4.

В еще одном варианте возвращаемые компоненты дополнительно содержат спирт, отделенный от водной фазы, полученной на стадии II).

В еще одном варианте возвращаемые компоненты предпочтительно содержат также фракцию C_3-C_4, отделенную на стадии IV).

Эти варианты можно произвольно комбинировать между собой.

Для получения бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов возвращаемые компоненты предпочтительно содержат также углеводородную фракцию C_6-C_7, отделенную на стадии IV).

Для получения обогащенного изопарафинами бензина возвращаемые компоненты предпочтительно содержат также часть дуролсодержащей фракции тяжелых ароматических углеводородов, полученной на стадии V).

Для получения бензина с низким содержанием ароматических углеводородов и высоким содержанием изопарафинов температура реакции в слое катализатора должна быть минимальной возможной, но выше температуры инициирования реакции.

Необходимо предотвращать значительное возрастание температуры реакции вследствие ее экзотермичности. Значительное возрастание температуры необходимо предотвращать прежде всего в зоне входа метанола в слой сыпучего катализатора, чего можно добиться разбавлением катализатора инертным материалом.

В одном из вариантов для получения обогащенного изопарафинами бензина катализатор частично разбавляют инертным материалом.

В одном из вариантов первую зону катализатора, на которую в начале реакционной фазы попадает наибольшее количество исходного спирта (примерно от 1/5 до 1/6 высоты слоя сыпучего катализатора), во избежание значительного возрастания температуры разбавляют инертным материалом в массовой доле от 5 до 30%, особенно предпочтительно от 10 до 25%, в пересчете на общую массу катализатора и инертного материала.

В одном из вариантов в качестве инертного материала применяют алюмооксидные материалы (керамику).

В одном из вариантов температуры реакции при получении обедненного ароматическими углеводородами и обогащенного изопарафинами бензина составляют от 300 до 370°C, предпочтительно от 300 до 350°C.

В одном из вариантов общее давление в реакторе при получении обедненного ароматическими углеводородами и обогащенного изопарафинами бензина составляет менее 15 бар, предпочтительно менее 11 бар, особенно предпочтительно менее 10 бар.

В одном из вариантов выкристаллизовывают дурол из содержащей его фракции тяжелых ароматических углеводородов.

Для этого в одном из вариантов фракцию тяжелых ароматических углеводородов подают в кристаллизатор KR1, в котором путем кристаллизации отделяют дурол, выкристаллизующийся при примерно 79-80°C.

В одном из вариантов для получения обедненного ароматическими углеводородами и обогащенного изопарафинами бензина выкристаллизовавшийся дурол растворяют в исходном спирте или в спирте, возвращаемом из разделительного устройства K3, и/или в бензиновых углеводородах, например во фракции стабилизированного бензина со стадии V). Раствор дурола затем возвращают через контур циркуляции в реактор на стадию I), соответственно a) в варианте V1.

В одном из вариантов для получения обогащенного изопарафинами бензина часть дуролсодержащей фракции тяжелых ароматических углеводородов, полученной на стадии V), возвращают на стадию I).

Таким путем можно влиять на ароматизационную активность катализатора. Благодаря возврату дурола в реактор удается уменьшить образование других ароматических углеводородов, и поэтому данный метод может использоваться для получения обедненного ароматическими углеводородами бензина. Дополнительные положительные эффекты заключаются в увеличении межрегенерационного периода, соответственно в сокращении частоты необходимых циклов регенерации катализатора, а также в замедлении его старения и повышении срока его службы.

В одном из вариантов для получения бензина в качестве продукта с высоким содержанием изопарафинов и низким содержанием ароматических углеводородов в контур циркуляции метанола и/или в реактор дополнительно подводят водород.

Водород служит для обогащения обедненных им олефиновых и ароматических компонентов и их превращения в изопарафины и нафтены, а также для предотвращения, соответственно уменьшения образования кокса на поверхности катализатора. Благодаря уменьшенному коксообразованию увеличивается межрегенерационный период и весь срок службы катализатора.

Дополнительный подвод водорода позволяет увеличить долю изопарафинов в продукте реакции. В результате увеличения содержания изопарафинов/снижения содержания ароматических углеводородов повышается отношение H/C в продукте, вследствие чего начиная с определенного соотношения между изопарафинами и ароматическими углеводородами в продукте стехиометрически необходимое количество водорода становится больше, чем имеющееся в исходном спирте.

Исходя из метанола как предпочтительного исходного вещества путем дополнительного подвода водорода можно достичь максимального содержания изопарафинов в бензине, составляющего 75 мас.% (массовый процент равен массовой доле в % от общей массы), при содержании ароматических углеводо-

родов в бензине примерно 11 мас.%. Необходимое количество водорода составляет примерно от 1 до 5, предпочтительно от 1 до 2 мас.%, в пересчете на превращаемый спирт, например метанол.

Минимальное давление подачи водорода должно быть выше давления в контуре циркуляции газа.

В одном из вариантов водород подают под давлением в пределах от 8 до 15, предпочтительно от 9 до 12, особенно предпочтительно под давлением 10 бар.

В одном из вариантов для уменьшения образования ароматических углеводородов и/или для получения обогащенного изопарафинами бензина, прежде всего в начале реакционного цикла, часть дуролсодержащей фракции тяжелых ароматических углеводородов, например со стадии к) в варианте V1, без отделения дурола возвращают в реактор на стадию I), соответственно а) в варианте V1. Такой метод способствует созданию углеродного пула на активной поверхности катализатора, вследствие чего его активность ослабляется и образуется меньше ароматических углеводородов. В результате этого замедляется старение катализатора и увеличивается срок его службы.

Получение бензинов с высоким содержанием ароматических углеводородов (обогащенных ароматическими углеводородами)

Для получения бензинов с высоким содержанием ароматических углеводородов необходимо соответствующим образом согласовать технологические параметры.

Важное значение при этом имеет максимально полное превращение исходных веществ в начале реакции.

При низкой нагрузке на катализатор по метанолу/ДМЭ исходное вещество может превращаться полностью. Промежуточные продукты, такие как диметиловый эфир и олефины, превращаются в производные продукты, такие как парафины и ароматические углеводороды.

Для получения обогащенных ароматическими углеводородами бензинов важное значение имеет также отделение непрореагировавших оксигенатов, таких, например, как метанол, от воды.

Отделение непрореагировавшего метанола от реакционной воды необходимо прежде всего при смене между фазами реакции и регенерации.

Периодическое проведение процесса регенерации катализатора необходимо постольку, поскольку катализатор, предпочтительно состоящий из цеолитов, теряет в фазе реакции свою активность из-за отложений кокса на поверхности активных центров, что можно компенсировать путем постепенного повышения температуры в реакторе (вследствие чего возрастает скорость реакции). До определенной степени дезактивации катализатора таким путем можно поддерживать постоянной степень превращения исходного вещества.

Однако начиная с определенной степени дезактивации катализатора степень превращения исходного вещества снижается, и активность катализатора можно восстановить лишь путем выжига кокса с поверхности катализатора (что соответствует его регенерации). Поэтому на протяжении общего времени использования катализатора периодически сменяются фазы реакции и регенерации.

В одном из вариантов продолжительность фазы реакции составляет от 3 до 5 недель, а продолжительность фазы регенерации составляет от 3 до 10 дней, предпочтительно 1 неделю.

В начальной фазе реакционного режима, соответственно при смене с реакционного режима на регенерационный превращение исходного спирта является неполным, и непрореагировавший спирт в одном из вариантов отделяют с помощью разделительного устройства K3 от воды и рециркулируют обратно в реактор. Таким путем, во-первых, достигается высокая селективность по продукту, а во-вторых, вода очищается вплоть до остаточного содержания в ней спирта.

Предпочтительному образованию ароматических углеводородов из промежуточных продуктов способствует высокая активность катализатора. Решающее значение для высокой активности катализатора имеет температура реакции. Для получения обогащенного ароматическими углеводородами бензина необходимо устанавливать высокие температуры реакции.

В одном из вариантов температура реакции для образования бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов составляет от 350 до 490°C.

Верхний предел температур реакции ограничен во избежание необратимой дезактивации катализатора.

Высокой температуры реакции можно достичь путем установки высокой температуры исходного газа на входе в реактор и соответственно повышенной температуры теплоносителя на входе в реактор и путем отказа от применения, соответственно ограниченного применения инертного материала для разбавления катализатора.

В одном из вариантов лишь в зоне входа спирта в слой катализатора (примерно от 20 до 100 мм высоты слоя сыпучего катализатора) его смешивают с инертным материалом в количестве от 5 до 30, предпочтительно от 10 до 25%. Благодаря этому предотвращается дезактивация катализатора из-за слишком высоких температур, поскольку в этой зоне количество прореагировавшего спирта является наибольшим.

Возврат сжиженного газа (главным образом парафиновых углеводородов C_3-C_4) в реактор на стадию и) предназначен в данном реакционном режиме для дополнительного разбавления реагента во избежание слишком высоких температур реакции и обусловленной этим быстрой дезактивации катализатора.

Как уже описано выше, в одном из вариантов дополнительно отделяют от фракции бензиновых уг-

леводородов углеводородную фракцию C_6-C_7, содержащую парафины C_6-C_7, и возвращают ее в реактор на стадию I), соответственно а) в варианте V1. В одном из вариантов такое отделение происходит через боковой отвод разделительного устройства K2.

Содержащиеся в этой фракции парафиновые углеводороды C_6-C_7 могут в описанных ниже условиях реакции частично превращаться в ароматические углеводороды.

В одном из вариантов степень превращения спирта для образования бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов составляет от 95 до 100, предпочтительно от 98 до 100%. Степень превращения оксигената, например исходного спирта на входе в реактор, устанавливают на требуемое значение посредством температуры реакции. Почти полной степени превращения оксигената достигают, устанавливая высокую температуру в реакторе. При высокой степени превращения и низкой нагрузке на катализатор промежуточные продукты реагируют большей частью с образованием ароматических углеводородов.

В одном из вариантов нагрузка на катализатор по исходному спирту (например, по исходному метанолу) при получении обогащенного ароматическими углеводородами бензина является низкой, при этом ССПЖ составляет предпочтительно от 0,2 до 2,0, особенно предпочтительно от 0,5 до 1,5 $м^3_{MeOH}/ч\text{-}м^3_{кат}$, в пересчете на общий объем содержащегося в реакторе катализатора.

В одном из вариантов для получения обогащенного ароматическими углеводородами бензина мольная доля спирта, например метанола, в исходном газе на входе в реактор составляет от 40 до 90, предпочтительно от 50 до 90 мол.%, при этом исходный газ содержит исходный спирт и возвращаемые компоненты. Степень разбавления спирта инертным газом является соответственно низкой, что ухудшает передачу тепла от зоны реакции теплоносителю. Данный фактор приводит к повышенным температурам реакции, которые способствуют образованию ароматических углеводородов.

В одном из вариантов исходный спирт, поступающий в реактор, не разбавлен, т.е. он не смешан с углеводородными газами. Сказанное означает, что в реактор не возвращают никакой циркулирующий газ, и поэтому контур циркуляции газа отсутствует в данном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа. Газовая фаза на выходе сепаратора служит в этом варианте после отделения углеводородов C_3-C_5 топливным газом.

При полном превращении оксигенатов (например, исходного метанола и ДМЭ, образовавшегося в качестве промежуточного продукта) и при установке указанных условий (низкая нагрузка на катализатор, высокая температура реакции) в продукте реакции не содержатся или содержатся лишь немногие олефиновые углеводороды.

Установка.

Объектом изобретения является также установка синтеза синтетического бензина (на фиг. 2а показана технологическая схема установки получения бензина из исходного спирта с возвратом циркулирующего газа), имеющая следующие компоненты:

I) реактор (R) для каталитического превращения спиртов в продуктовую смесь, содержащую углеводородную смесь и воду,

II) трехфазный сепаратор (S) для разделения полученной в реакторе (R) продуктовой смеси на жидкую углеводородную фазу, водную фазу, содержащую непрореагировавший спирт, и газовую фазу,

III) первое разделительное устройство (K1), которое пригодно для разделения жидкой углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 3-11 атомами углерода, на фракцию C_3-C_4 и фракцию C_{5+},

IV) второе разделительное устройство (K2), которое пригодно для разделения углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 5-11 атомами углерода, на дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов и фракцию стабилизированного бензина,

V) соединительную линию (VL1), идущую от реактора R к трехфазному сепаратору S и предназначенную для транспортирования продукта реакции, содержащего углеводороды C_1-C_{11}, воду и спирт,

VI) соединительную линию (VL3), идущую от трехфазного сепаратора (S) к первому разделительному устройству (K1) и пригодную для транспортирования жидкой углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 3-11 атомами углерода,

VII) соединительную линию (VL5), идущую от первого разделительного устройства (K1) ко второму разделительному устройству (K2) и пригодную для транспортирования углеводородной фракции C_{5+},

VIII) возвратную линию (RL1), идущую от трехфазного сепаратора (S) к реактору (R) и предназначенную для возврата отделенной в трехфазном сепараторе (S) газовой фазы.

В одном из вариантов (фиг. 1а, 2б) установка имеет следующие компоненты:

а) реактор (R) для каталитического превращения спиртов в продуктовую смесь, содержащую углеводородную смесь и воду,

б) трехфазный сепаратор (S) для разделения полученной в реакторе (R) продуктовой смеси на жидкую углеводородную фазу, водную фазу, содержащую непрореагировавший спирт, и газовую фазу,

в) первое разделительное устройство (K1), которое пригодно для разделения жидкой углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 3-11 атомами углерода, на фракцию C_3-C_4 и фракцию C_{5+},

г) второе разделительное устройство (K2), которое пригодно для разделения углеводородной фракции, содержащей углеводороды с 5-11 атомами углерода, на дуролсодержащую фракцию тяжелых аро-

матических углеводородов и фракцию стабилизированного бензина,

д) третье разделительное устройство (K3), которое пригодно для разделения водной фазы, содержащей спирт, на воду и спирт, при этом спирты содержат предпочтительно от 1 до 3 атомов углерода,

е) четвертое разделительное устройство (K4), которое пригодно для разделения газовой фазы, содержащей углеводороды C_1-C_5, на углеводородную фракцию C_1-C_2 и углеводородную фракцию C_3-C_5,

ж) первую соединительную линию (VL1), идущую от реактора R к трехфазному сепаратору S и предназначенную для транспортирования продукта реакции, содержащего углеводороды C_1-C_{11}, воду и спирт,

з) вторую соединительную линию (VL2), идущую от трехфазного сепаратора (S) к третьему разделительному устройству (K3) и пригодную для транспортирования водной фазы, содержащей спирт,

и) третью соединительную линию (VL3), идущую от трехфазного сепаратора (S) к первому разделительному устройству (K1) и пригодную для транспортирования жидкой углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 3-11 атомами углерода,

к) четвертую соединительную линию (VL4), идущую от четвертого разделительного устройства (K4) к первому разделительному устройству (K1) и пригодную для транспортирования углеводородов C_3-C_5,

л) пятую соединительную линию (VL5), идущую от первого разделительного устройства (K1) ко второму разделительному устройству (K2) и пригодную для транспортирования жидкой углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 5-11 атомами углерода,

м) шестую соединительную линию (VL6), идущую от трехфазного сепаратора (S) к четвертому разделительному устройству (K4) и пригодную для транспортирования углеводородного газа, содержащего углеводороды с 1-5 атомами углерода,

н) первую возвратную линию (RL1), идущую от трехфазного сепаратора (S) к реактору (R) и предназначенную для возврата в него части отделенной в трехфазном сепараторе (S) газовой фазы,

о) вторую возвратную линию (RL2), идущую от третьего разделительного устройства (K3) к реактору (R) и предназначенную для возврата в него непрореагировавшего спирта,

п) третью возвратную линию (RL3), идущую от первого разделительного устройства (K1) к реактору (R) и предназначенную для возврата в него углеводородной фракции C_3-C_4.

Данный вариант в качестве примера представлен на фиг. 2б (1а), где показана технологическая схема установки получения бензина из исходного спирта, при этом циркулирующий газ, фракцию C_3-C_4 и непрореагировавший спирт возвращают в реактор.

В одном из вариантов компоненты реактора R: трехфазный сепаратор S, первое разделительное устройство K1 и второе разделительное устройство K2 включены по последовательной схеме.

В одном из вариантов по меньшей мере разделительные устройства K1 и K2 представляют собой дистилляционные колонны. В еще одном варианте все разделительные устройства K1-K4 представляют собой дистилляционные колонны.

Реактор R по продукту реакции в соединительной линии VL1 соединен с сепаратором S, который по жидкой углеводородной фазе в соединительной линии VL3 соединен с первым разделительным устройством K1, например колонной стабилизации бензина, которое по фракции сжиженного газа C_3-C_4 (головному продукту разделительного устройства K1) в возвратной линии RL3 соединено с реактором R, а по ее кубовому продукту соединительной линией VL5 соединено непосредственно со вторым разделительным устройством K2, например разделительной колонной для отделения бензина.

В одном из вариантов установка имеет возвратную линию (RL3), идущую от первого разделительного устройства (K1) к реактору (R) и предназначенную для возврата в него углеводородной фракции C_3-C_4.

В одном из вариантов сепаратор S по водной фазе в соединительной линии VL2 соединен непосредственно с третьим разделительным устройством K3, например с метанольной колонной, которое по своему головному продукту (спирту) в возвратной линии RL2 соединено с реактором R.

В одном из вариантов трехфазный сепаратор S по углеводородному газу C_1-C_5 в соединительной линии VL6 соединен с разделительным устройством K4, например с газосепарационной колонной.

Согласно изобретению трехфазный сепаратор S по выходящей из него жидкой углеводородной фазе в соединительной линии VL3 соединен с разделительным устройством K1.

Разделительное устройство K4 по углеводородной фракции C_3-C_5 в соединительной линии VL4 соединено непосредственно с разделительным устройством K1.

В одном из вариантов (фиг. 2в, 1б, 1в) установка дополнительно имеет кристаллизатор KR1, который пригоден для выкристаллизовывания дурола из содержащей его фракции или фракции тяжелых ароматических углеводородов.

В одном из вариантов разделительное устройство K2 при этом соединительной линией VL7 соединено непосредственно с кристаллизатором KR1.

В одном из вариантов (фиг. 2в, 1б, 1в) установка дополнительно имеет устройство V1 для растворения отделенного в кристаллизаторе KR1 дурола и четвертую возвратную линию RL4, идущую от кристаллизатора KR1 с устройством V1 к реактору R и пригодную для транспортирования растворенного

дурола. При этом кристаллизатор KR1 по растворенному в устройстве V1 дуролу в возвратной линии RL4 соединен с реактором R.

В одном из вариантов (фиг. 2д, 1д) второе разделительное устройство K2, например разделительная колонна для отделения бензина, оснащена боковым отводом для отделения фракции парафиновых углеводородов C_6-C_7 от кубового продукта разделительного устройства K1. Второе разделительное устройство K2 в этом варианте по фракции парафиновых углеводородов C_6-C_7 в возвратной линии RL6 соединено с реактором R.

В одном из вариантов (фиг. 2в, 2г, 1в, 1г), прежде всего при получении бензина в качестве продукта с высоким содержанием изопарафинов и низким содержанием ароматических углеводородов, установка необязательно оснащена дополнительным внешним источником водорода с его подводом в реактор R по линии L1. Дополнительный подвод водорода предназначен для насыщения им обедненных им олефиновых и ароматических компонентов и их превращения в н- и изопарафины и нафтены, а также для уменьшения образования кокса на поверхности катализатора. Благодаря уменьшенному коксообразованию увеличивается межрегенерационный период и весь срок службы катализатора.

В одном из вариантов (фиг. 2г, 1г) для уменьшения образования ароматических углеводородов можно также, прежде всего в начале реакционного цикла, возвращать в реактор часть фракции метилированных ароматических углеводородов из разделительного устройства K2, например разделительной колонны для отделения бензина, без предшествующего отделения дурола. При этом второе разделительное устройство K2 по его кубовому продукту, представляющему собой фракцию метилированных тяжелых ароматических углеводородов (соответственно ее часть), в возвратной линии RL5 соединено с реактором R. Такой метод способствует созданию углеродного пула на активной поверхности катализатора, вследствие чего его активность ослабляется и образуется меньше ароматических углеводородов C_6-C_9. В результате этого замедляется старение катализатора и увеличивается срок его службы.

Для реализации изобретения целесообразно также комбинировать между собой вышеописанные варианты его осуществления и его отличительные особенности, представленные в формуле изобретения.

Примеры осуществления изобретения.

Ниже изобретение подробнее поясняется на некоторых примерах его осуществления со ссылкой на соответствующие чертежи. При этом такие примеры осуществления изобретения должны рассматриваться как описывающие изобретения и не ограничивающие его объем.

На фиг. 1а-1д показаны технологические схемы, иллюстрирующие предлагаемый в изобретении способ получения обогащенного изопарафинами бензина (фиг. 1а-г) и обогащенного ароматическими углеводородами бензина (фиг. 1а и д) из спирта, например из метанола.

На фиг. 1а показана установка получения бензина изменяемого состава.

На фиг. 1б показана установка с возвратом дурола для получения обогащенного изопарафинами бензина без дополнительного подвода водорода.

На фиг. 1в показана установка с возвратом дурола для получения обогащенного изопарафинами бензина с дополнительным подводом водорода.

На фиг. 1г показана установка с возвратом ароматических углеводородов для получения обогащенного изопарафинами бензина и с дополнительным подводом водорода.

На фиг. 1д показана установка с возвратом парафиновых углеводородов C_6-C_7 для получения обогащенного ароматическими углеводородами бензина.

Помимо этого на фиг. 2а-д показаны упрощенные технологические схемы установки.

При этом на фиг. 2б-г показаны технологические схемы, иллюстрирующие способ получения обогащенного изопарафинами бензина, а на фиг. 2а и 2д показаны технологические схемы, иллюстрирующие способ получения обогащенного ароматическими углеводородами бензина из спирта, например из метанола.

На фиг. 2а показана технологическая схема установки получения бензина из исходного спирта с возвратом циркулирующего газа.

На фиг. 2б показана технологическая схема установки получения бензина из исходного спирта с возвратом циркулирующего газа, фракции C_3-C_4 и непрореагировавшего спирта.

На фиг. 2в показана технологическая схема установки получения бензина из исходного спирта с возвратом циркулирующего газа, фракции C_3-C_4, непрореагировавшего спирта и растворенного дурола, а также с необязательным дополнительным подводом водорода.

На фиг. 2г показана технологическая схема установки получения бензина из исходного спирта с возвратом циркулирующего газа, фракции C_3-C_4, непрореагировавшего спирта и ароматических углеводородов, а также с необязательным дополнительным подводом водорода.

На фиг. 2д показана технологическая схема установки получения бензина из исходного спирта с возвратом циркулирующего газа, непрореагировавшего спирта и парафинов C_6-C_7.

Пример 1.

На фиг. 1в, 1б/2в показаны технологические схемы, иллюстрирующие предлагаемый в изобретении способ получения высокооктанового обогащенного изопарафинами бензина из исходного спирта (в данном примере из метанола) с возвратом дурола.

Разделительные устройства K1-K4 в данном случае представляют собой колонны.

Для получения высокооктанового бензина подаваемый в качестве исходного материала метанол (100%-ный MeOH) смешивают с возвращаемым (по линии RL2) непрореагировавшим в реакторе R синтеза бензина метанолом (из разделительного устройства K3) и подают в жидком виде в контур циркуляции газа. Одновременно в контур циркуляции газа подают также (только в начале каждой реакционной фазы) олефинсодержащую фракцию сжиженного газа, содержащую в своем составе этилен в массовой доле от 2 до 4%, пропилен в массовой доле от 15 до 25%, бутилен в массовой доле от 30 до 50%, бутан в массовой доле от 5 до 15%, пентен в массовой доле от 2 до 4%, изопентан в массовой доле от 2 до 6%, ДМЭ в массовой доле от 5 до 15% и метанол в массовой доле от 2 до 7% и поступающую из разделительного устройства K1 по линии RL3, и растворенный в метаноле дурол (массовая доля примерно 3-5% в пересчете на количество входящего в реактор метанола), поступающий из кристаллизатора KR1 и устройства V1 по линии RL4.

Указанные жидкости: метанол, фракцию C_3-C_4 и растворенный в метаноле дурол испаряют в теплообменнике в противотоке к горячему продукту реакции. Затем общий поток, состоящий из циркулирующего газа и газообразных потоков метанола, фракции C_3-C_4 и дурола, нагревают в печи до требуемой температуры входа в реактор, составляющей 340°C. Печь обогревают при этом топливным газом, который является компонентом продукта реакции и который ранее был отделен в дистилляционной колонне K4 в виде головного продукта.

Далее газообразная смесь входит в реактор R. С помощью компрессора, которым циркулирующий газ нагнетается в реактор, количественный расход циркулирующего газа можно настроить таким образом, чтобы мольная доля метанола в исходном газе, поступающем в реактор, составляла от 40 до 45 мол.%.

В реакторе R синтеза бензина происходит экзотермическая реакция превращения метанола и определенных компонентов в исходном газе, таких как ДМЭ и олефины, в углеводороды, которые представляют собой главным образом углеводороды диапазона кипения бензина. При таких установленных условиях метанол превращается на 95%. Выделяющаяся при этом теплота отводится в реакторе посредством внутреннего теплообменника, содержащем пригодный для этого теплоноситель. Этот теплоноситель охлаждается в отдельном теплообменнике. При этом из конденсата образуется пар с давлением 30 бар, который используется в разделительных устройствах K1, K2 и K3, которые предназначены для отделения продукта, в качестве греющей среды в их кипятильниках. Поток конденсата из кипятильников разделительных устройств движется обратно в охладитель теплоносителя.

Смесь исходных веществ подают под манометрическим давлением 7 бар в реактор. Превращение метанола происходит в изотермическом трубчатом реакторе R со слоем катализатора ZSM-5, который в своей зоне входа в него исходных веществ разбавлен инертным материалом в количестве от 10 до 25%. Другие зоны катализатора разбавлены инертным материалом в различной степени.

Ниже стадии предлагаемого в изобретении способа поясняются на примерах осуществления изобретения.

а) горячий продукт реакции, выходящий из реактора R синтеза бензина с температурой 340°C, охлаждается в теплообменниках до 75°C в противотоке к холодному исходному продукту с температурой 50°C, после чего продукт реакции охлаждается далее до 5°C в охладителе, который может представлять собой аппарат водяного охлаждения и аппарат низкотемпературного водяного охлаждения либо комбинацию из аппарата воздушного охлаждения и аппаратов водяного и низкотемпературного водяного охлаждения, и по соединительной линии VL1 подается в трехфазный сепаратор S, при этом вода, непрореагировавший метанол и конденсирующиеся углеводороды выпадают в виде конденсата;

б) сепаратор S разделяет охлажденный продукт реакции на 3 фазы: водную фазу, жидкую углеводородную фазу и газообразную углеводородную фазу;

в) водная фаза из сепаратора S подается по соединительной линии VL2 в третью колонну K3 и разделяется в ней на метанол и воду. Головной продукт колонны K3 представляет собой непрореагировавший в реакторе R метанол с остаточным содержанием воды, который отчасти возвращают в качестве флегмы в верх колонны. Колонна K3 разделяет метанол и воду при манометрическом давлении в ее верху 1,2 бара, температуре верха 85°C и температуре низа 130°C;

г) непрореагировавший в реакторе R метанол отбирается из колонны K3 в виде головного продукта (с массовой долей воды примерно 7%), затем протекает по возвратной линии RL2 к контуру циркуляции газа и смешивается с исходным спиртом (100%-ным метанолом), после чего образовавшаяся смесь из обоих этих компонентов вводится в контур циркуляции газа. Кубовый продукт разделительного устройства K3 представляет собой очищенную от метанола воду. Степень ее очистки зависит от разделяющей способности разделительного устройства K3. Содержание метанола в очищенной от него воде составляет менее 5 част./млн;

д) часть газовой фазы с помощью компрессора рециркулируется по возвратной линии RL1 обратно в реактор R (первая часть газовой фазы). Компрессор нагнетает газ к реактору R под манометрическим выходным давлением в пределах от 9 д 11 бар и компенсирует потери давления в контуре циркуляции

газа;

е) частичный поток газовой фазы из сепаратора (вторая часть газовой фазы) выводится из контура циркуляции газа и с помощью еще одного компрессора нагнетается по соединительной линии VL6 в четвертое разделительное устройство, представляющее собой газосепарационную колонну K4. Давление в колонне K4 предпочтительно составляет около 15 бар. Газосепарационная колонна K4 не имеет кипятильника. Выходящий из верха колонны углеводородный газ (главным образом углеводороды C_1-C_2, а также в малых количествах углеводороды C_3-C_4) охлаждается, предпочтительно до -20°C. Для такого охлаждения в холодильнике головного продукта используется обычный хладагент из холодильной машины. Выходящий из сепаратора головного продукта газообразный продукт (углеводороды C_1-C_2) используется в качестве топливного газа в печи для подогрева исходного вещества, поступающего в реактор R. Жидкий продукт из сепаратора головного продукта в разделительном устройстве K4 частично течет обратно в него в качестве флегмы, а другая часть отбирается в виде жидкого продукта и смешивается с полученным кубовым продуктом разделительного устройства K4;

ж) смесь состоит из углеводородов C_3-C_5 и подается по соединительной линии VL4 в разделительное устройство K1, представляющее собой стабилизационную колонну. Основным исходным веществом, поступающим в стабилизационную колонну K1, является жидкая углеводородная фаза продукта реакции, текущая по соединительной линии VL3 от сепаратора S в колонну K1. Давление в сепараторе S соответствует давлению на входе в реактор за вычетом потерь давления в нем и в теплообменниках для охлаждения продукта реакции. Это давление, которое представляет собой манометрическое давление, составляет порядка 2,2 бара;

з) жидкая фаза из сепаратора S нагревается до 120°C и подается в стабилизационную колонну K1. Колонна K1 предназначена для стабилизации жидких углеводородов, т.е. в ее верху отделяются легкокипящие компоненты C_3-C_4 и частично C_5. Цель такого разделения в колонне K1 состоит в настройке давления пара бензина в соответствии со спецификацией. Колонна K1 разделяет жидкие углеводороды при манометрическом давлении 15-16 бар на фракцию сжиженного газа (главным образом углеводороды C_3-C_4 и ДМЭ) и фракцию C_{5+}. Температура кипятильника составляет порядка 220°C. Углеводороды C_{5+} из низа колонны подаются по соединительной линии VL5 в разделительное устройство K2, представляющее собой разделительную колонну для отделения бензина;

и) холодильник головного продукта в стабилизационной колонне K1 охлаждает головной продукт (фракцию сжиженного газа, состоящую главным образом из углеводородов C_3-C_4 и ДМЭ) до примерно 20°C. Полученный жидкий головной продукт подается по возвратной линии RL3 в контур циркуляции газа, а часть отбирается в виде продукта;

к) разделительная колонна K2 для отделения бензина работает при манометрическом давлении в ее верху 0,2 бара и при температуре ее верха 70°C. Температура кипятильника составляет примерно 240°C. В разделительном устройстве K2 получают стабилизированный бензин в качестве головного продукта, а в качестве кубового продукта получают фракцию тяжелых углеводородов с высоким содержанием дурола (с массовой долей примерно 90%), а также другие алкилароматические углеводороды с количеством атомов углерода 10 и 11. Дурол (1, 2, 4, 5-тетраметилбензол) представляет собой алкилароматический углеводород с низкой температурой затвердевания около 79°C и может быть отделен от других ароматических соединений путем кристаллизации. Для этого кубовый продукт разделительного устройства K2 подается по соединительной линии VL7 в кристаллизатор KR1. В кристаллизаторе KR1 путем охлаждения кубового продукта до температуры ниже 79°C, предпочтительно 60°C, дурол отделяется от остальных компонентов. Твердый дурол отделяется в кристаллизаторе KR1, и часть дурола затем растворяется в метаноле в устройстве V1. В виде жидкого раствора затем смесь метанола и дурола вводится по возвратной линии RL4 в контур циркуляции газа.

Полученный в качестве продукта бензин имеет следующий состав.

Таблица 1

Состав бензина

	Массовая доля в %	Объемная доля в %
н- парафины	1,5	1,8
Изопарафины	61,6	64,2
Олефины	7,8	9,0
Нафтены	3,3	3,2
Ароматические углеводороды	25,2	21,3
Оксигенаты	0,6	0,5
	100,0	100,0

Давление пара бензина составляет 45 кПа.

Пример 2. Получение обогащенного ароматическими углеводородами бензина.

На фиг. 2а показана технологическая схема, иллюстрирующая предлагаемый в изобретении способ получения бензина с возвратом циркулирующего газа. При установке приемлемых параметров таким способом можно получать из метанола обогащенный ароматическими углеводородами высокооктановый бензин, как это описано в следующем примере.

Установка содержит следующее основное оборудование: реактор R с охлаждением зоны реакции для синтеза углеводородов из метанола, сепаратор S для разделения охлажденного продукта реакции на жидкие углеводороды, воду с метанолом и газовую фазу, разделительное устройство K1 для отделения сжиженных газообразных компонентов от жидких углеводородов и разделительное устройство K2 для разделения жидких углеводородов из низа этого разделительного устройства K1 на фракцию стабилизированного бензина и фракцию тяжелых метилированных ароматических углеводородов.

В такой установке часть газовой фазы (основную часть) из сепаратора S возвращают по возвратной линии RL1 в реактор.

Помимо этого установка имеет компрессор для поддержания давления в контуре циркуляции газа к реактору/от него, а также емкости, теплообменники и иное оборудование.

В примере 2 исходный спирт подают в виде 100%-ного по массовой доле метанола. В реакторе синтеза бензина используют цеолитсодержащий катализатор типа ZSM-5.

Условия на входе в реактор являются следующими: температура 375°C и манометрическое давление 6 бар. ССПЖ метанола составляет 1,0 $ч^{-1}$. Мольная доля метанола в исходном газе, поступающем в реактор, составляет 55,1 мол.%. Степень превращения метанола в реакторе составляет 100,0%.

В табл. 2 представлен материальный баланс всей установки.

Таблица 2

Материальный баланс установки

Вход		Выход		
	Массовая доля в %		Массовая доля в %	Массовая доля в %
Метанол	100,0	Топливный газ	7,5	17,2
		Сжиженный газ	3,5	8,0
		Бензин	29,6	67,6
		Тяжелый бензин	3,2	7,2
		Всего	43,8	100,0
		Вода	56,2	
Всего	100,0	Всего	100,0	

Селективность по бензину (в пересчете на массу полученных углеводородов) составляет 67,6%.

В табл. 3 указан состав полученного бензина.

Таблица 3

Состав бензина

	Массовая доля в %	Объемная доля в %
н- парафины	5,5	6,4
Изопарафины	42,5	48,0
Олефины	2,4	2,7
Нафтены	8,4	8,1
Ароматические углеводороды	41,2	34,8
Оксигенаты	0	0
	100,0	100,0

Октановое число бензина ROZ составляет 100.

Перечень ссылочных обозначений, соответственно аббревиатур.

R - реактор для каталитического превращения спиртов;

S - трехфазный сепаратор;

K1 - первое разделительное устройство, например колонна стабилизации бензина;

K2 - второе разделительное устройство, например разделительная колонна для отделения бензина;

K3 - третье разделительное устройство, например метанольная колонна;

K4 - газосепарационное разделительное устройство, газосепарационная колонна;

KR1 - кристаллизатор;

V1 - устройство для растворения дурола;

VL1 - соединительная линия от реактора R к трехфазному сепаратору S для транспортирования продукта реакции, содержащего углеводороды C_1-C_{11}, воду и спирт;

VL2 - соединительная линия от трехфазного сепаратора S к разделительному устройству K3 для транспортирования водной фазы, содержащей спирт;

VL3 - соединительная линия от трехфазного сепаратора S к разделительному устройству K1 для транспортирования жидких углеводородов C_3-C_{11};

VL4 - соединительная линия от разделительного устройства K4 к разделительному устройству K1 для транспортирования жидких углеводородов C_3-C_5;

VL5 - соединительная линия от разделительного устройства K1 к разделительному устройству K2 для транспортирования жидких углеводородов C_5-C_{11};

VL6 - соединительная линия от трехфазного сепаратора S к разделительному устройству K4 для транспортирования углеводородных газов;

VL7 - соединительная линия от разделительного устройства K2 к кристаллизатору KR1 для транспортирования фракции тяжелых ароматических углеводородов;

RL1 - возвратная линия от трехфазного сепаратора S к реактору R для возврата в него углеводородного газа;

RL2 - возвратная линия от разделительного устройства K3 к реактору R для возврата в него непрореагировавшего спирта;

RL3 - возвратная линия от разделительного устройства K1 к реактору R для возврата в него углеводородов C_3-C_4;

RL4 - возвратная линия от устройства V1 для растворения дурола к реактору R для возврата в него дурола;

RL5 - возвратная линия от разделительного устройства K2 к реактору R для возврата в него фракции тяжелых ароматических углеводородов;

RL6 - возвратная линия от разделительного устройства K2 к реактору R для возврата в него парафиновых углеводородов C_6-C_7.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтетического бензина с высоким содержанием изопарафинов в диапазоне от 50 до 65% по массовой доле, заключающийся в выполнении следующих стадий:

I) исходный спирт с массовой долей воды менее 20% подвергают в содержащем катализатор изотермическом трубчатом реакторе каталитическому превращению в продуктовую смесь, содержащую воду и углеводородную смесь из олефинов, н-парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов, при этом температура реакции в изотермическом трубчатом реакторе составляет от 300 до 370°C для получения бензина с высоким содержанием изопарафинов,

II) полученную на стадии I) продуктовую смесь разделяют на жидкую углеводородную фазу, водную фазу, содержащую непрореагировавший спирт, и газовую фазу, содержащую углеводороды C_1-C_5,

III) полученную на стадии II) газовую фазу возвращают на стадию I),

IV) полученную на стадии II) жидкую углеводородную фазу разделяют на углеводородную фракцию C_3-C_4 и фракцию бензиновых углеводородов (фракцию C_{5+}), содержащую дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов,

V) полученную на стадии IV) фракцию бензиновых углеводородов разделяют на дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов и фракцию стабилизированного бензина, причем для получения бензина с высоким содержанием изопарафинов катализатор в зоне входа спирта в слой катализатора частично разбавляют инертным материалом, для получения бензина с высоким содержанием изопарафинов отделенную на стадии IV) фракцию C_3-C_4 возвращают в качестве исходного вещества на стадию I), для получения бензина с высоким содержанием изопарафинов нагрузка на катализатор по спирту на стадии I) составляет от 2 до 5 $м^3_{спирт}/ч\text{-}м^3_{кат}$.

2. Способ получения синтетического бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов в диапазоне от 40 до 60% по массовой доле, заключающийся в выполнении следующих стадий:

I) исходный спирт с массовой долей воды менее 20% подвергают в содержащем катализатор изотермическом трубчатом реакторе каталитическому превращению в продуктовую смесь, содержащую воду и углеводородную смесь из олефинов, н-парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов, при этом температура реакции в изотермическом трубчатом реакторе составляет от 350 до 490°C для получения бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов,

II) полученную на стадии I) продуктовую смесь разделяют на жидкую углеводородную фазу, водную фазу, содержащую непрореагировавший спирт, и газовую фазу, содержащую углеводороды C_1-C_5,

III) полученную на стадии II) газовую фазу возвращают на стадию I),

IV) полученную на стадии II) жидкую углеводородную фазу разделяют на углеводородную фракцию C_3-C_4 и фракцию бензиновых углеводородов (фракцию C_{5+}), содержащую дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов,

V) полученную на стадии IV) фракцию бензиновых углеводородов разделяют на дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов и фракцию стабилизированного бензина, причем для получения бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов нагрузка на катализатор по спирту на стадии I) составляет от 0,5 до 1,5 $м^3_{спирт}/ч\text{-}м^3_{кат}$.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что полученную на стадии II) водную фазу разделяют на воду и спирт и спирт возвращают на стадию I).

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что от части полученной на стадии II) газовой фазы отделяют углеводородную фракцию C_3-C_5 и объединяют ее с полученной на стадии II) жидкой углеводородной фазой.

5. Способ по одному из пп.2-4, отличающийся тем, что для получения бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов дополнительно отделенную на стадии IV) углеводородную фракцию C_6-C_7 возвращают на стадию I).

6. Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что для получения бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов мольная доля спирта в исходном газе, подаваемом в реактор, состав-

ляет от 50 до 90 мол.% или для получения бензина с высоким содержанием изопарафинов мольная доля спирта в исходном газе, подаваемом в реактор, составляет от 25 до 40 мол.%, при этом в каждом случае исходный газ содержит исходный спирт и возвращаемые компоненты.

7. Способ по одному из пп.1, 3, 4 или 6, отличающийся тем, что для получения бензина с высоким содержанием изопарафинов часть полученной на стадии V) дуролсодержащей фракции тяжелых ароматических углеводородов возвращают на стадию I) или выкристаллизовывают дурол из полученной на стадии V) дуролсодержащей фракции тяжелых ароматических углеводородов, часть выкристаллизовавшегося дурола растворяют в спирте и/или бензиновых углеводородах и возвращают на стадию I).

8. Способ по одному из пп.1, 3, 4, 6 или 7, отличающийся тем, что для получения бензина с высоким содержанием изопарафинов в реактор на стадию I) дополнительно подводят водород.

9. Установка синтеза синтетического бензина с высоким содержанием изопарафинов в диапазоне от 50 до 65% по массовой доле, предназначенная для осуществления способа по любому из пп.1, 3, 4, 6, 7 или 8, имеющая следующие компоненты:

I) изотермический трубчатый реактор (R) для каталитического превращения спиртов в продуктовую смесь, содержащую углеводородную смесь и воду,

II) трехфазный сепаратор (S) для разделения полученной в изотермическом трубчатом реакторе (R) продуктовой смеси на жидкую углеводородную фазу, водную фазу, содержащую непрореагировавший спирт, и газовую фазу,

III) первое разделительное устройство (K1), которое предназначено для разделения жидкой углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 3-11 атомами углерода, на фракцию C_3-C_4 и фракцию C_{5+},

IV) второе разделительное устройство (K2), которое предназначено для разделения фракции C_{5+} на дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов и фракцию стабилизированного бензина,

V) соединительную линию (VL1), идущую от изотермического трубчатого реактора (R) к трехфазному сепаратору S и предназначенную для транспортирования продукта реакции, содержащего углеводороды C_1-C_{11}, воду и спирт,

VI) соединительную линию (VL3), идущую от трехфазного сепаратора (S) к первому разделительному устройству (K1) и предназначенную для транспортирования жидкой углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 3-11 атомами углерода,

VII) соединительную линию (VL5), идущую от первого разделительного устройства (K1) ко второму разделительному устройству (K2) и предназначенную для транспортирования углеводородной фракции C_{5+},

VIII) возвратную линию (RL1), идущую от трехфазного сепаратора (S) к изотермическому трубчатому реактору (R) и предназначенную для возврата отделенной в трехфазном сепараторе (S) газовой фазы,

IX) возвратную линию (RL3), идущую от первого разделительного устройства (K1) к изотермическому трубчатому реактору (R) и предназначенную для возврата в него углеводородной фракции C_3-C_4, при этом компоненты I)-IV) включены по последовательной схеме.

10. Установка синтеза синтетического бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов в диапазоне от 40 до 60% по массовой доле, предназначенная для осуществления способа по любому из пп.2-6, имеющая следующие компоненты:

I) изотермический трубчатый реактор (R) для каталитического превращения спиртов в продуктовую смесь, содержащую углеводородную смесь и воду,

II) трехфазный сепаратор (S) для разделения полученной в изотермическом трубчатом реакторе (R) продуктовой смеси на жидкую углеводородную фазу, водную фазу, содержащую непрореагировавший спирт, и газовую фазу,

III) первое разделительное устройство (K1), которое предназначено для разделения жидкой углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 3-11 атомами углерода, на фракцию C_3-C_4 и фракцию C_{5+},

IV) второе разделительное устройство (K2), которое предназначено для разделения фракции C_{5+} на дуролсодержащую фракцию тяжелых ароматических углеводородов и фракцию стабилизированного бензина,

V) соединительную линию (VL1), идущую от изотермического трубчатого реактора (R) к трехфазному сепаратору S и предназначенную для транспортирования продукта реакции, содержащего углеводороды C_1-C_{11}, воду и спирт,

VI) соединительную линию (VL3), идущую от трехфазного сепаратора (S) к первому разделительному устройству (K1) и предназначенную для транспортирования жидкой углеводородной фазы, содержащей углеводороды с 3-11 атомами углерода,

VII) соединительную линию (VL5), идущую от первого разделительного устройства (K1) ко второму разделительному устройству (K2) и предназначенную для транспортирования углеводородной фракции C_{5+},

VIII) возвратную линию (RL1), идущую от трехфазного сепаратора (S) к изотермическому трубчатому реактору (R) и предназначенную для возврата отделенной в трехфазном сепараторе (S) газовой фа-

зы,

IX) возвратную линию (RL3), идущую от первого разделительного устройства (K1) к изотермическому трубчатому реактору (R) и предназначенную для возврата в него углеводородной фракции C_3-C_4, при этом компоненты I)-IV) включены по последовательной схеме.

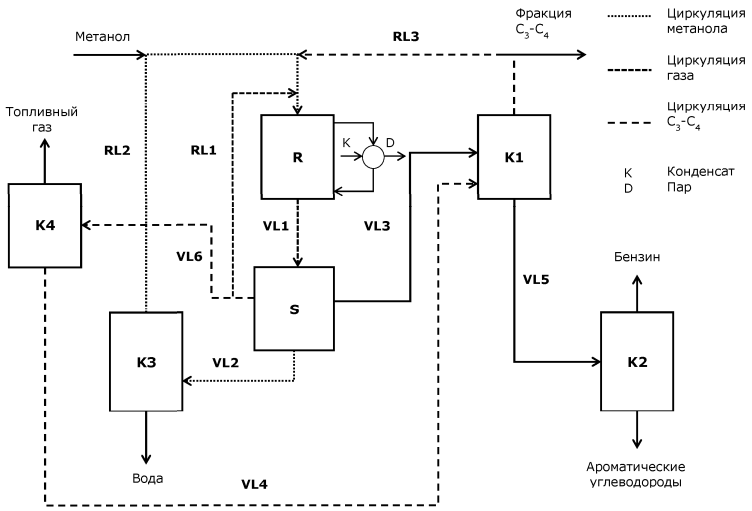
11. Установка по п.10, отличающаяся тем, что для получения бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов второе разделительное устройство (K2) имеет боковой отвод, предназначенный для отделения углеводородной фракции C_6-C_7, для возврата части которой предусмотрена возвратная линия (RL6), идущая от второго разделительного устройства (K2) к изотермическому трубчатому реактору (R).

12. Установка по п.9, отличающаяся тем, что для получения бензина с высоким содержанием изопарафинов она дополнительно имеет кристаллизатор (KR1) для выкристаллизовывания дурола из содержащей его фракции тяжелых ароматических углеводородов, соединительную линию (VL7), идущую от второго разделительного устройства (K2) к кристаллизатору (KR1) и предназначенную для транспортирования фракции тяжелых ароматических углеводородов, устройство (V1) для растворения части отделенного в кристаллизаторе дурола и возвратную линию (RL4), идущую от этого устройства (V1) к изотермическому трубчатому реактору (R) и предназначенную для возврата растворенного дурола.

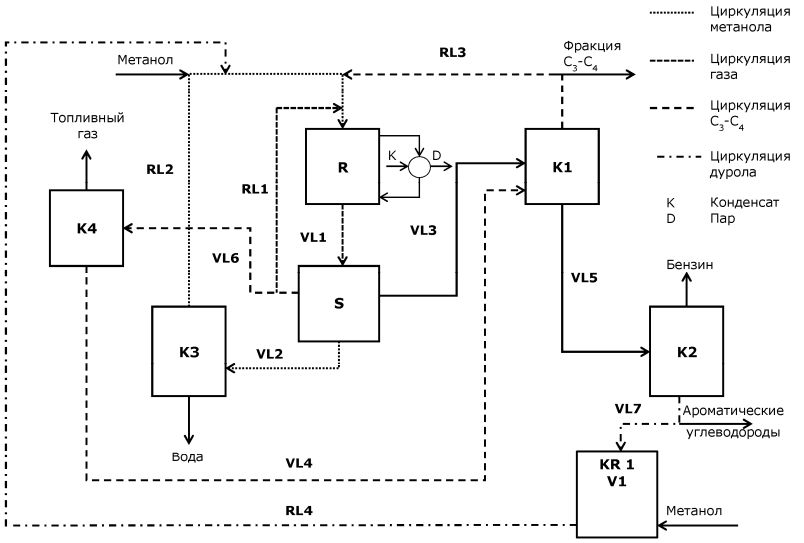
13. Установка по п.9, отличающаяся тем, что для получения бензина с высоким содержанием изопарафинов она дополнительно имеет возвратную линию (RL5), идущую от второго разделительного устройства (K2) к изотермическому трубчатому реактору (R) и предназначенную для возврата части дуролсодержащей фракции ароматических углеводородов.

14. Установка по одному из пп.9-13, отличающаяся тем, что она имеет третье разделительное устройство (K3), предназначенное для разделения водной фазы, содержащей спирт, на воду и спирт, соединительную линию (VL2), идущую от трехфазного сепаратора (S) к третьему разделительному устройству (K3) и предназначенную для транспортирования водной фазы, содержащей спирт, и возвратную линию (RL2), идущую от третьего разделительного устройства (K3) к изотермическому трубчатому реактору (R) и предназначенную для возврата непрореагировавшего спирта.

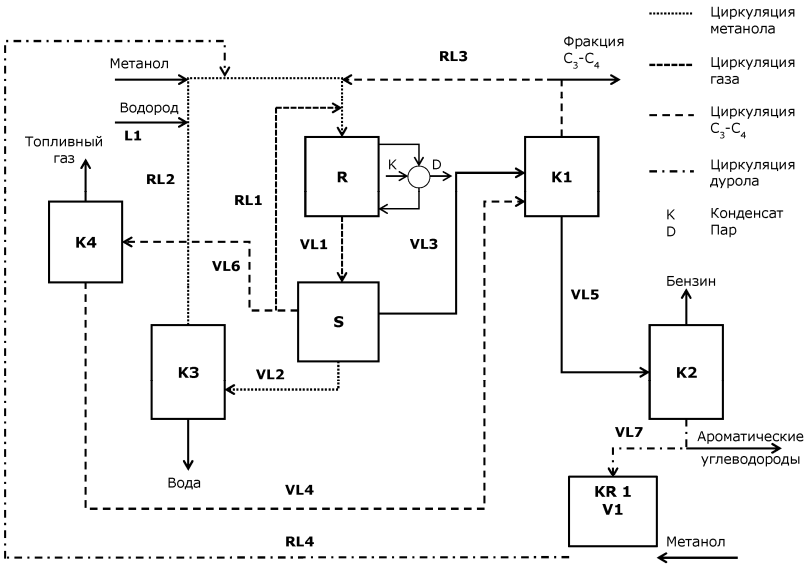
15. Установка по одному из пп.9-14, отличающаяся тем, что она имеет четвертое разделительное устройство (K4), предназначенное для разделения газовой фазы, содержащей углеводороды C_1-C_5, на углеводородную фракцию C_1-C_2 и углеводородную фракцию C_3-C_5, соединительную линию (VL6), идущую от трехфазного сепаратора (S) к четвертому разделительному устройству (K4) и предназначенную для транспортирования углеводородного газа, содержащего углеводороды с 1-5 атомами углерода, и соединительную линию (VL4), идущую от четвертого разделительного устройства (K4) к первому разделительному устройству (K1) и предназначенную для транспортирования углеводородов C_3-C_5.



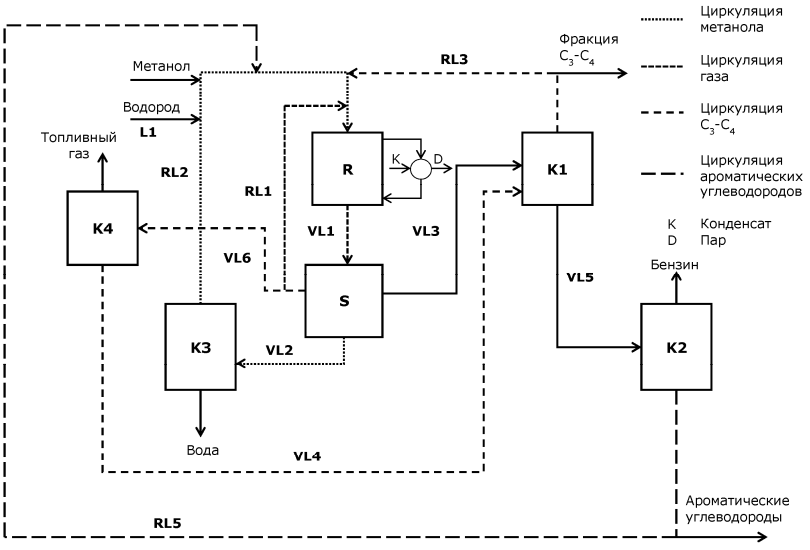
Фиг. 1а



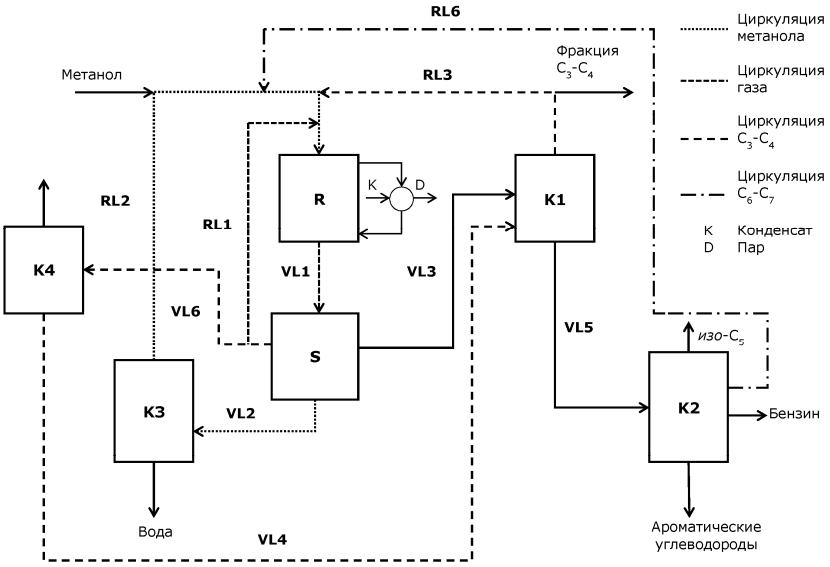
Фиг. 1б



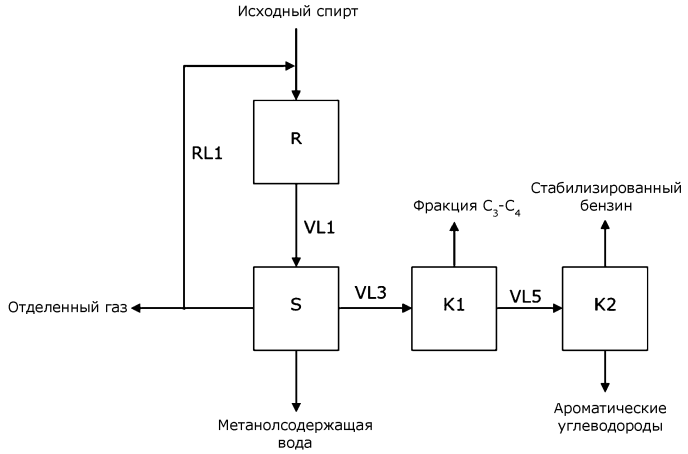
Фиг. 1в



Фиг. 1г

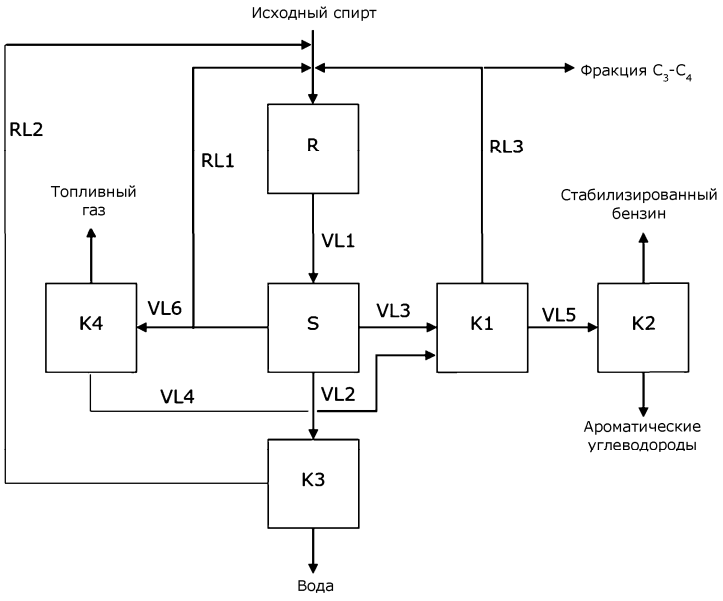


Фиг. 1д

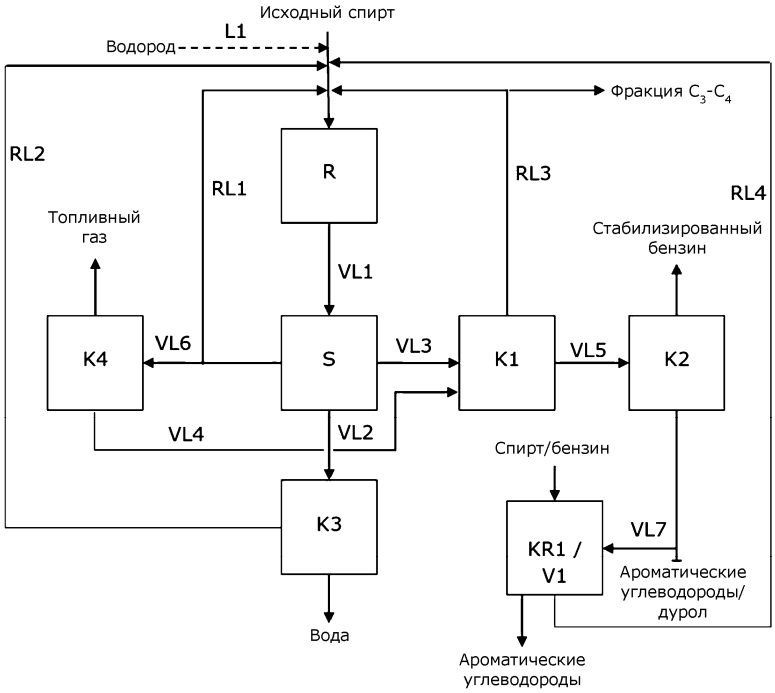


Ароматические углеводороды

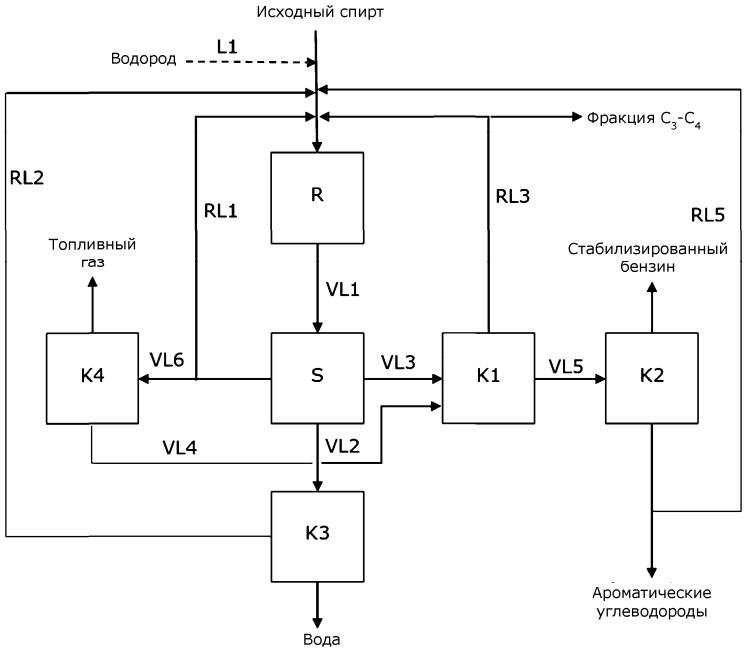
Фиг. 2а



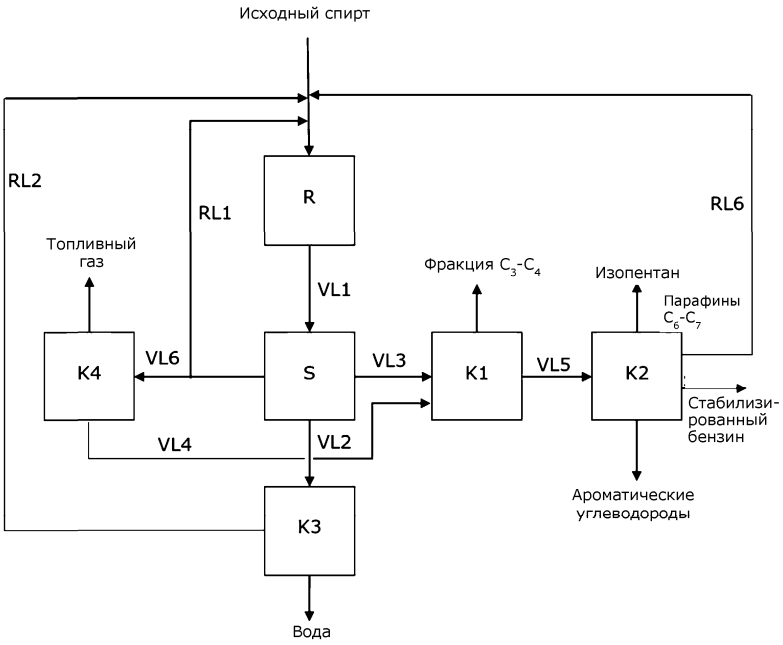
Фиг. 2б


Исходный спирт
L1
Водород
Фракция C_3-C_4
RL2
RL1
R
RL3
RL4
Топливный газ
Стабилизированный бензин
VL1
K4
VL6
S
VL3
K1
VL5
K2
VL4
VL2
Спирт/бензин
K3
KR1 / V1
VL7
Ароматические углеводороды/ дурол
Вода
Ароматические углеводороды

Фиг. 2в


Исходный спирт
L1
Водород
Фракция C_3-C_4
RL2
RL1
R
RL3
RL5
Топливный газ
Стабилизированный бензин
VL1
K4
VL6
S
VL3
K1
VL5
K2
VL4
VL2
K3
Ароматические углеводороды
Вода

Фиг. 2г


Исходный спирт
RL2
RL1
R
RL6
Топливный газ
VL1
Фракция C_3-C_4
Изопентан
Парафины C_6-C_7
K4
VL6
S
VL3
K1
VL5
K2
Стабилизи-рованный бензин
VL4
VL2
Ароматические углеводороды
K3
Вода

Фиг. 2д