

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392883 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.12.12

(51) Int. Cl. C10G 3/00 (2006.01)
C10G 7/02 (2006.01)
C10G 50/00 (2006.01)
C10G 67/16 (2006.01)
C10G 45/58 (2006.01)

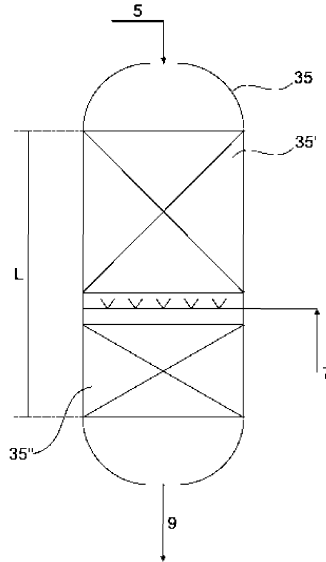
(22) Дата подачи заявки
2022.04.20

(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В БЕНЗИН С ПОВЫШЕННЫМ ВЫХОДОМ БЕНЗИНА И ОКТАНОВЫМ ЧИСЛОМ, А ТАКЖЕ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ДУРОЛА

(31) PA 2021 00392
(32) 2021.04.20
(33) DK
(86) PCT/EP2022/060362
(87) WO 2022/223581 2022.10.27
(71) Заявитель:
ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Йонсен Финн, Кнудсен Арне,
Йоргенсен Матиас, Хансен Джон
Бёгильд (DK)
(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Способ преобразования потока кислородсодержащего сырья, включающий следующие этапы: направление потока кислородсодержащего сырья в реактор преобразования кислородсодержащего вещества в бензин, предпочтительно в реактор преобразования метанола в бензин (реактор MTG), в присутствии катализатора, активного для преобразования кислородсодержащих веществ в потоке кислородсодержащего сырья в поток неочищенного бензина, содержащий парафины C3-C4 и углеводороды C5+; и добавление ароматического потока в реактор MTG.



202392883
A1

202392883

A1

Способ и установка для преобразования кислородсодержащих веществ в бензин с повышенным выходом бензина и октановым числом, а также с пониженным содержанием дуrolа

Настоящее изобретение относится к способу и установке для преобразования потока кислородсодержащего сырья, такого как электрометанол, в поток сырого бензина, содержащий парафины C3-C4 и углеводороды C5+, в реакторе преобразования метанола в бензин (MTG), и добавления ароматического потока к потоку кислородсодержащего сырья. Варианты осуществления изобретения включают предоставление реактора MTG с расположенным по его длине неподвижным слоем или множеством последовательно расположенных неподвижных слоев, содержащих катализатор, за счет чего определяется общая длина слоя; эксплуатацию реактора MTG в адиабатическом режиме, а также добавление ароматического потока на 40 - 80% общей длины слоя, например, на 50 - 70% общей длины слоя. Варианты осуществления изобретения включают также соединения C3-C4, например, сжиженный нефтяной газ (СНГ), образованный во время преобразования кислородсодержащих веществ, который отделяют и обогащают до ароматических соединений, таких как бензол, толуол, ксилол или их комбинации, в реакторе повышения качества, соответственно в реакторе с электрическим нагревом (электрический реактор). Варианты осуществления изобретения включают также отделение фракции с высоким содержанием бензола от ароматических соединений с последующим ее добавлением в качестве ароматического потока в реактор MTG; и отделение от потока сырого бензина потока бензиновых продуктов, содержащего углеводороды C5+. Изобретение позволяет, в частности, повысить выход и октановое число сырого бензина и последующего бензинового продукта, сохраняя при этом или даже снижая уровень содержания в нем дуrolа.

Известная технология синтеза бензина из кислородсодержащих веществ, таких как метанол, включает установки, содержащие секцию MTG (секцию преобразования метанола в бензин) и расположенную далее по ходу процесса секцию перегонки. Секция MTG также может называться петлей MTG и содержит: реактор MTG; сепаратор продуктов для удаления потока подошвенной воды,

головного рециркуляционного потока, из которого может быть получен дополнительный поток топливного газа, а также потока сырого бензина, содержащего соединения C₂, парафины C₃-C₄ (СНГ) и углеводороды C₅+ (компоненты кипения бензина); и рециркуляционный компрессор для рециркуляции головного рециркуляционного потока путем объединения его с потоком кислородсодержащего сырья, например, с потоком метанола. Головной рециркуляционный поток (или просто рециркуляционный поток) действует как разбавитель, тем самым снижая экзотермичность преобразования кислородсодержащих соединений. В секции перегонки соединения C₂ удаляют в деэтанализаторе, таком как колонна деэтанализатора, а затем фракцию C₃-C₄ удаляют в виде СНГ в качестве головного потока в колонне разделения СНГ (разделитель СНГ), и при этом стабилизированный бензин отводят как кубовый продукт. Стабилизированный бензин или более тяжелые компоненты стабилизированного бензина, такие как фракция C₉-C₁₁, при необходимости, могут дополнительно обрабатываться и тем самым очищаться, например, путем проведения гидроизомеризации (ГДИ) с получением бензинового продукта повышенного качества.

При синтезе бензина по хорошо зарекомендовавшей себя и коммерчески доступной технологии MTG срок службы катализатора и октановые числа медленно, но неуклонно снижаются, поскольку снижается селективность по ароматическим соединениям. Стандартным решением для поддержания октанового числа будет проведение синтеза бензина в более жестких условиях. Это снижает выход бензина и долговечность катализатора.

Известно, что дуrol (1,2,4,5-тетраметилбензол) является одним из соединений, образованных при преобразовании кислородсодержащих веществ, таких как метанол, в бензин. Оно имеет хорошие октановые числа (оценочное октановое число смеси 154), но при этом характеризуется очень высокой температурой замерзания/плавления (79,2°C). Чтобы избежать проблем с засорением фильтров двигателя автомобиля в холодную погоду, содержание дуrolа в бензине должно быть ограничено низким значением, например 4 - 8 мас.%, в зависимости от местного климата.

Также известно, что СНГ преобразуют в ароматические соединения.

В документе CN 104447157 описан способ получения смеси ароматических углеводородов с высоким содержанием бензола, метилбензола и ксилола, из метанола через легкие олефины.

В документе CN 104496743 раскрыт способ получения смеси ароматических углеводородов с высоким содержанием бензола, толуола и ксилола (БТК) путем преобразования метанола в легкие олефины в реакторе с неподвижным слоем.

В документе US 20200231880 (WO 200150053 A1) описан способ преобразования кислородсодержащих веществ в бензин, отделения поток легких парафинов, содержащий парафины C3-C4, и поток, содержащий углеводороды C5+, из отходящего потока преобразования; и подвергания, по меньшей мере, части потока легких парафинов вместе с кислородсодержащим сырьем для второй преобразовании с образованием очищенного отходящего потока, содержащего ароматические соединения.

В документе US 4835329 А описан способ производства потоков высокооктанового бензина с высоким содержанием алкилата и эфирата, предусматривающий этерификацию с получением МТВЕ (метил-трет-бутиловый эфир) и ТАМЕ (трет-амил-метиловый эфир) в присутствии высокого стехиометрического избытка метанола с последующим преобразованием непрореагировавшего метанола при контакте с катализатором цеолитного типа в присутствии ароматических соединений для получения алкилированных ароматических соединений в бензине.

В документе CN 11151884 А описан способ алкилирования бензола ароматическими соединениями метанола с получением высокооктанового бензина, особенно с использованием нанесенного на носитель модифицированного оксидом металла катализатора HZSM-5 для реакции алкилирования бензола метанолом, при этом получение преимущественно содержит толуол, ксилол, ароматические углеводороды с более высоким октановым числом. Таким образом, эта ссылка касается реактора последующего преобразования или повышения качества алкилированием бензола кислородсодержащими веществами, метанолом, для производства ароматических соединений высокооктанового бензина.

В документе CN 104419441 А описано легкое ароматическое соединение с кислородсодержащим соединением неполного эфира многоатомного спирта,

алкилированным с получением компонента смеси высокооктанового бензина. Бензол (легкое ароматическое вещество) добавляют в верхнюю часть реактора алкилирования, в то время как метанол или диметиловый эфир (ДМЭ) равномерно добавляют в различные слои катализатора реактора.

Ни одна из приведенных выше ссылок не раскрывает предоставление реактора преобразования кислородсодержащих веществ в бензин, в частности, реактора MTG, содержащего неподвижный слой катализатора, который эксплуатируют в адиабатическом режиме, и в котором кислородсодержащее вещество подают по ходу процесса перед неподвижным слоем, в то время как ароматические соединения добавляют далее по ходу процесса вдоль неподвижного слоя(ев), где концентрация метанола значительно снизилась.

Задачей настоящего изобретения является предоставление способа и установки для увеличения содержания ароматических соединений в реакторе MTG, преобразующем кислородсодержащие соединения в сырой бензин, без увеличения уровня дурола в полученном сыром бензине и, следовательно, в последующем бензиновом продукте или даже со снижением уровня дурола в нем.

Другой задачей настоящего изобретения является предоставление способа и установки для производства бензинового продукта из сырого бензина с дальнейшей интеграцией реактора повышения качества для преобразования C3-C4 в ароматические соединения в секции перегонки с расположенной ранее по ходу процесса секцией MTG, в то время как также увеличивается выход и октановое число бензинового продукта.

Эти, а также другие задачи решаются настоящим изобретением.

- направление потока кислородсодержащего сырья в реактор преобразования кислородсодержащих веществ в бензин в присутствии неподвижного слоя катализатора, активного для преобразования кислородсодержащих веществ в потоке кислородсодержащего сырья в поток сырого бензина, содержащий парафины C3-C4 и углеводороды C5+, при этом указанный поток кислородсодержащего сырья добавляют в реактор преобразования кислородсодержащих веществ в бензин в точке по ходу процесса перед указанным неподвижным слоем катализатора;

- добавление ароматического потока в реактор преобразования кислородсодержащих веществ в бензин; причем реактор преобразования кислородсодержащих веществ в бензин представляет собой реактор преобразования метанола в бензин (MTG), имеющий расположенный по его длине неподвижный слой или множество последовательно расположенных неподвижных слоев, содержащих катализатор, при этом удлинение по длине реактора MTG указанного неподвижного слоя или множества последовательно расположенных неподвижных слоев определяет общую длину слоя;

при этом способ дополнительно включает:

эксплуатацию реактора MTG в адиабатическом режиме и добавление ароматического потока при 40 - 80% общей длины слоя, например, при 50 - 70% общей длины слоя, например, 60% от общей длины слоя.

Понятно, что проценты от общей длины слоя соответствуют направлению далее по ходу процесса в реакторе MTG, т.е. проценты представляют собой расстояния от входа в реактор. Например, 50 - 70% общей длины слоя соответствуют участку половины реактора MTG, расположенной далее всего по ходу процесса.

Соответственно, этап добавления ароматического потока осуществляют между последовательными неподвижными слоями.

Добавление ароматических соединений в реактор MTG по своей сути увеличивает зону перекрытия, которая представляет собой область, где ароматические соединения присутствуют вместе с кислородсодержащими веществами, например, метанолом и/или диметиловым эфиром и олефинами. В зоне перекрытия происходит образование кокса и предшественников кокса, как описано выше. В лучшем случае добавление ароматических соединений не приведет к увеличению индекса метилирования и, следовательно, к увеличению селективности дурола. Однако добавление большего количества ароматических соединений в реактор MTG приводит к выходу большего количества ароматических соединений из реактора MTG, поэтому, даже если индекс метилирования не увеличивается, можно было бы ожидать, что в сыром бензине исключительно по этой причине будут более высокие ароматические соединения и более высокие уровни дурола. Индекс метилирования показывает, сколько в среднем метильных групп присоединено к ароматическим кольцам, и является

определяющим фактором для количества дуrolа (1,2,4,5-тетраметилбензола), который нежелателен в сыром бензине и далее в производимом далее по ходу процесса бензиновом продукте – будет находиться во фракции ароматических соединений при условии установления равновесия по трансалкилированию и изомеризации.

Теперь, путем добавления потока ароматических соединений на некотором расстоянии от входа в реактор, а именно на указанных выше 40 - 80% или 50 - 70% общей длины слоя, концентрация метанола становится достаточно низкой, в связи с чем интенсивное метилирование ароматических соединений больше не представляет собой сложность. Из-за экзотермичности преобразования метанола добавление ароматических соединений также происходит в той части реактора MTG, где температура выше, и, таким образом, наблюдается значительная активность реакций трансалкилирования. Это приводит к снижению содержания дуrolа, несмотря на то что ароматическая фракция увеличивается за счет добавления ароматического потока. Таким образом, добавленный поток ароматических соединений действует как «агент трансалкилирования», например, путем преобразования дуrolа и толуола в триметилбензол и ксилол, за счет чего увеличивается содержание ароматических соединений/октана в сыром бензине без увеличения уровня дуrolа. Концентрация дуrolа скорее даже снижается.

Используемый в настоящем документе термин «парафины C3-C4» также относится к «СНГ». Термин «СНГ» означает жидкий/сжиженный нефтяной газ, который представляет собой газовую смесь, в основном содержащую пропан и бутан, т.е. C3-C4; СНГ также может содержать i-C4 и незначительную часть олефинов.

При использовании в настоящем документе термин «интеграция» означает, что ряд операций установки, относящихся к автономному реактору повышения качества в секции перегонки, доступен уже в контуре MTG; и/или что условия способа, в частности давление, в реакторе повышения качества соответствуют условиям способа в контуре MTG; и/или происходит уменьшение габаритов оборудования и показателей энергопотребления в контуре MTG за счет адаптации реактора модернизации в секции ректификации. В более общем смысле термин «интеграция» означает обеспечение синергии контура MTG (секция MTG) и секции перегонки способа и установки.

В настоящем документе октановое число представляет собой октановое число по исследовательскому методу, RON, измеренное в соответствии со стандартом ASTM D-2699.

При использовании в настоящем документе термин «содержащий» может также включать «содержащий только», то есть «состоящий из».

При использовании в настоящем документе термин «соответственно» используется взаимозаменяемо с термином «при необходимости» и, таким образом, ему может быть придано значение: конкретный вариант осуществления.

Способ MTG для производства бензина хорошо известен, как, например, это описано в документах US 4788369, US 4481305 или US 4520216. При производстве бензина с помощью хорошо известного способа MTG на фракцию СНГ обычно приходится 15 - 20 мас.% всей бензиновой продукции. СНГ обычно имеет низкую стоимость, а в способе MTG эта стоимость еще ниже, поскольку он очень далек от соответствия техническим требованиям, например, из-за присутствия примерно до 10 мас.% олефинов. Бензиновый продукт (углеводороды C5+) представляет собой сложную смесь углеводородов, включающую, например, углеводороды C5-C10, и при этом известно, что ароматические соединения способствуют повышению октанового числа бензинового продукта.

Добавление ароматических соединений в реактор MTG крайне нелогично, поскольку в данной области хорошо известно, что нежелательное образование кокса и предшественников кокса, а также метилирование и алкилирование происходят там, где ароматические соединения присутствуют вместе с кислородсодержащими веществами, такими как метанол и/или диметиловый эфир (ДМЭ) и олефины. Считается, что это оказывает непосредственное влияние на сокращение продолжительности/времени каталитического цикла в реакторе MTG. Ароматические соединения, загружаемые в реактор MTG, также обнаруживаются в его отходящих потоках, например, в виде метилированных ароматических соединений, которые становятся частью потока неочищенного бензина.

Время/продолжительность каталитического цикла представляет собой продолжительность периода, в течение которого катализатор проявляет надлежащую каталитическую активность. Поскольку происходит дезактивация за счет образования кокса, количество активного катализатора, доступного для

преобразования кислородсодержащих веществ в бензин, уменьшается. Важно избегать проскальзывания непрореагировавших кислородсодержащих веществ, поскольку содержание кислородсодержащих веществ усложнит стадию сепарации для получения бензинового продукта. По истечении такого времени цикла катализатор необходимо регенерировать путем сжигания кокса. Таким образом, короткое время цикла катализатора означает, что необходимо использовать дорогостоящий тип реактора, например, с непрерывной регенерацией катализатора, циркулирующего между реактором и регенератором, или что необходимо параллельно применять несколько реакторов с частыми сменами режима работы (конверсия или регенерация кислорода) и имеющих систему комплексного управления.

Согласно настоящему изобретению, добавление ароматического потока, содержащего ароматические соединения, такие как бензол, позволяет увеличить октановое число неочищенного бензина и, за счет этого увеличить количество конечного бензинового продукта. Хотя это и может привести к снижению времени цикла в реакторе MTG, данное обстоятельство перевешивается увеличением октанового числа, а также снижением температуры на входе в реактор MTG. В частности, было обнаружено, что добавление ароматических соединений в реактор MTG по настоящему изобретению имеет эффект, аналогичный эффекту одновременной подачи высших спиртов, а именно позволяет снизить температуру на входе в реактор MTG, тем самым одновременно обеспечивая эксплуатационную гибкость и продление срока службы катализатора в реакторе MTG. Это означает, что начало преобразования кислородсодержащего вещества, например, метанола, происходит при температуре значительно ниже, соответствующей работе с одним кислородсодержащими веществами, например, без совместной подачи ароматических соединений. Кроме того, срок службы катализатора в реакторе MTG продлевается благодаря тому, что подаваемое в него комбинированное сырье (кислород и ароматические соединения) становится более реакционноспособным, тем самым обеспечивая большую свободу, а следовательно, и гибкость в выборе идеального соотношения температур на входе в реактор MTG и на выходе из него.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ дополнительно включает комбинирование, например, совместную подачу, части ароматического потока с потоком кислородсодержащего сырья. Следовательно, часть

ароматического потока можно отвести и подать совместно с потоком кислородсодержащего сырья. Часть ароматического потока может объединяться с потоком кислородсодержащего сырья за пределами реактора преобразования кислородсодержащих соединений в бензин, например, путем объединения ароматического потока с кислородсодержащим сырьем перед смешиванием с потоком рециркуляции контура MTG, или путем объединения ароматического потока с кислородсодержащим сырьем после смешивания с потоком рециркуляции контура MTG, например, на входе в реактор преобразования кислородсодержащих веществ в бензин.

В одном из вариантов осуществления изобретения катализатор в реакторе MTG представляет собой цеолитный катализатор, который имеет структуру метамодели для функциональной совместимости, такую как ZSM-5, например, ZSM-5 в его водородной форме (HZSM-5) или Zn-модифицированный ZSM-5, при необходимости, дополнительно содержащий 1 - 5 мас.% фосфорного соединения, такого как 3 мас.% P; и при этом температура в реакторе MTG составляет 280 - 400°C, давление находится в диапазоне 15 - 25 бар абс.; и, при необходимости, объемная скорость на единицу массы (WHSV) составляет 1 - 6, например 1 - 2, например, 1,5 или 1,6. Соответственно также цеолитный катализатор имеет соотношение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (кремнезем к оксиду алюминия) на уровне 50 - 300.

В настоящем документе под термином «структура MFI (метамодели для функциональной совместимости)» понимается структура, присвоенная и поддерживаемая Комиссией по структурам Международной цеолитной ассоциации в Атласе Типов Цеолитных Структур, представленная по адресу <http://www.iza-structure.org/databases/> или, например, согласно определению в «Атласе Типов Цеолитных Структур» под авторством Ch. Baerlocher, L.V. McCusker and D.H. Olson (Ч. Баерлохер, Л. В. Маккаскер и Д. Х. Олсон), издание шестое переработанное, 2007 г.

Было установлено, что при использовании фосфорного соединения, т.е. цеолитного катализатора, допированного P, такого как цеолитный катализатор, содержащий 1 - 3 мас.% P, и имеющего низкую кислотность, например, при соотношении кремнезема к оксиду алюминия 280, цеолитный катализатор более восприимчив к добавляемым ароматическим веществам. Следовательно, в относительном выражении (по сравнению с использованием только метанола)

уровень дуrolа заметно не изменяется. Кроме того, за счет эксплуатации реактора MTG в адиабатическом режиме, а также снижения объемной скорости на единицу массы (WHSV) до 1 - 2, например, 1,5 или 1,6, что соответствует промышленным условиям, можно приблизить эксплуатацию к равновесному состоянию и тем самым еще больше снизить содержание дуrolа.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ дополнительно включает:

- отделение от потока неочищенного бензина потока бензинового продукта, содержащего углеводороды C5+, и потока, содержащего парафины C3-C4;
- направление потока, содержащего парафины C3-C4, или его части в реактор повышения качества в присутствии катализатора, активного для преобразования парафинов C3-C4 в ароматический поток, и при этом данный ароматический поток содержит бензол, толуол или ксилол или их комбинации, как, например, ароматический поток, содержащий бензол, толуол и ксилол (БТК).

Этап отделения от потока неочищенного бензина потока бензинового продукта с содержанием углеводородов C5+ и потока с содержанием парафинов C3-C4 целесообразно проводить в сплиттере для СНГ, т.е. в ректификационной колонне, такой как дистилляционная колонна. Парафины C3-C4, например, СНГ, отводят в качестве головного потока, тогда как поток бензинового продукта отводят как кубовый поток. Сплиттер СНГ также называют стабилизатором, а поток бензинового продукта – стабилизированным бензином. Качество этого стабилизированного бензина, при необходимости, повышается путем дальнейшего увеличения его октанового числа посредством последующей изомеризации, например гидроизомеризации (ГДИ). Соответственно перед этапом ГДИ стабилизированный бензин можно направить в ректификационную колонну для отделения легкого бензина в качестве головного потока, мазута в качестве кубового потока и промежуточного потока в качестве потока стабилизированного бензина для стадии ГДИ.

Материал, каталитически активный при ГДИ, обычно включает активный металл (либо элементарные благородные металлы, такие как платина и/или палладий, либо сульфидированные неблагородные металлы, такие как никель, кобальт, вольфрам и/или молибден), кислотный носитель (обычно молекулярное сито, демонстрирующее высокую селективность формы и наличие топологии,

такой как MFI, MEL, MOR, FER, MRE, MWW, AEL, TON и MTT) и огнеупорного носителя (такого как оксид алюминия, диоксид кремния или диоксид титана или их комбинации). Условия для ГДИ предусматривают температуру в интервале 250 - 400°C, давление в интервале 20 - 150 бар и часовую объёмную скорость жидкости (LHSV) в интервале 0,5 - 8.

Низкоценный СНГ используют для улучшения выхода бензина и повышения октанового числа. Фракцию СНГ неочищенного бензина перерабатывают в реакторе повышения качества, в результате чего фракцию СНГ преобразуют практически только в БТК, тем самым обеспечивая возможность значительного улучшения выхода бензинового продукта на 5 - 10% и октанового числа на 1 - 3 единицы, при этом соблюдаются нормативы содержания ароматических веществ в бензиновом продукте. Например, выход бензинового продукта увеличивается с 80 до 90%, и одновременно октановое число повышается примерно с 93 до 94 или 95, что представляет собой значительное и ценное изменение.

Настоящее изобретение также позволяет избежать необходимости прибегать к традиционному повышению качества СНГ-фракции в бензиновом продукте, полученном в результате применения технологии MTG, которая обычно предусматривает масштабные и дорогостоящие этапы, включающие в себя гидрогенизацию и дистилляцию с тем, чтобы СНГ соответствовал стандартным требованиям для СНГ, что также повлечет за собой значительные издержки, связанные с обеспечением правильного соотношения C3/C4 в составе СНГ.

Соответственно, ароматический поток, содержащий БТК, представляет собой поток, обогащенный БТК. Под потоком, обогащенным БТК, понимают 80 мас.% или более БТК, например, 90, 95 мас.% или более БТК.

Количество ароматических соединений во всем ароматическом потоке, содержащем БТК, по отношению к потоку кислородсодержащего сырья, например, поток подаваемого метанола, поступающий в реактор MTG, при этом до смешивания с рециркулирующим потоком в контуре MTG, составляет менее 4 мас.%, например 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 мас.% подаваемого метанола. Было установлено, что при содержании менее 4 мас.%, уменьшение продолжительности цикла менее выражено. Вышеуказанное количество ниже 4 мас.% добавляют к количеству ароматических соединений, изначально присутствующему в

рециркуляционном потоке, которое обычно составляет 1 - 2 мас.% от потока подаваемого метанола в результате неполного разделения продуктов ранее по ходу процесса в сепараторе, например, в сепараторе в составе контура высокого давления MTG. Например, при возврате всего потока ароматических соединений, содержащего БТК, в реактор MTG, в подаваемом метаноле после смешивания с рециркулирующим потоком может содержаться около 5 мас.% ароматических соединений, что соответствует 3,5 мас.% БТК и 1,5 мас.% ароматических соединений, которые изначально присутствуют в рециркуляционном потоке.

В одном из вариантов осуществления изобретения ароматический поток представляет собой поток с высоким содержанием бензола (поток с высоким содержанием Б), который отделяют от ароматического потока, содержащего БТК.

Под потоком с высоким содержанием Б, понимают 50 мас.% или более бензола, например 60, 80, 90, 95 мас.% или более бензола.

Это также облегчает соблюдение технических требований, предъявляемых к бензину, которые устанавливают предельные значения как в части содержания ароматических соединений, так и в части содержания бензола.

Также было обнаружено, что бензол вместе с метанолом, подаваемым в реактор MTG, метилируется непрореагировавшим метанолом в этом реакторе. Таким образом, бензол, который в избыточных количествах является нежелательным в бензиновом продукте, преимущественно преобразуется в реакторе MTG с образованием высших ароматических соединений, таких как толуол, ксилолы, три- и тетраметилбензолы, за счет чего индекс метилирования не изменяется. Индекс метилирования является определяющим фактором того, сколько дурола (1,2,4,5-тетраметилбензола) будет во фракции ароматических соединений при условии установления равновесия в отношении трансалкилирования и изомеризации.

Для целей настоящей заявки количество бензола в потоке с высоким содержанием бензола по отношению к потоку кислородсодержащего сырья, например, поступающего в реактор MTG метанола, еще до любого смешивания с потоком рециркуляции составляет 0,5 - 1,5 мас.% метанола, например, 0,6 - 1,2 мас.% метанола. Например, поток с высоким содержанием бензола, соответственно составляет около 0,6 мас.% от подаваемого метанола. Опять же, указанное

количество добавляют к тому количеству ароматических соединений, которое уже присутствует, например, в метаноле, зачастую около 1 - 2 мас.%, что является результатом неполного разделения до сепаратора продукции, например, сепаратора высокого давления в составе контура МТГ.

Поток с высоким содержанием бензола добавляют в заранее определенных количествах таким образом, чтобы приблизиться, но не превысить характеристики ароматических веществ и бензола в бензиновом продукте, одновременно улучшая выход бензинового продукта и октановое число, и при этом снижая риск коксования и, следовательно, риск уменьшения продолжительности цикла в реакторе МТГ.

В одном варианте осуществления поток кислородсодержащих соединений представляет собой метанол и/или диметиловый эфир (ДМЭ). В другом варианте осуществления поток кислородсодержащего сырья представляет собой е-метанол (электрифицированный метанол), т.е. метанол, который получают из синтез-газа с использованием (подачей) электроэнергии из возобновляемых источников, таких как гидроэнергетика, ветровая или солнечная энергия, например, например, eMethanol™. Соответственно, согласно указанному варианту осуществления синтез-газ может быть получен путем объединения сепарации воздуха, автотермического риформинга или частичного окисления и электролиза воды, как указано в заявке WO 2019/020513 A1, или из синтез-газа, полученного за счет риформинга с электронагревом, как в случае, предусмотренном заявкой WO 2019/228797. Таким образом, обеспечивается еще более экологичный подход к производству сырого бензина, в частности бензинового продукта. Несмотря на то, что метанол можно получать из ряда первичных ресурсов (включая биомассу и отходы), в периоды низких затрат на ветровую и солнечную электроэнергию производство eMethanol™ представляет собой устойчивое первичное решение. Синтез-газ, который, как известно специалистам в данной области техники, представляет собой смесь, содержащую преимущественно водород и монооксид углерода, для синтеза метанола также может быть получен путем комбинирования использования водного (парового) электролиза в щелочной или PEM-электролизной установке или твердооксидном электролизном элементе, позволяющем получать таким образом водород, и за счет применения

твердооксидного электролизера для получения, соответственно, монооксида углерода из потока с высоким содержанием CO_2 .

В одном из вариантов осуществления изобретения способ дополнительно включает добавление одного или более соединений серы к содержащему парафины C_3 - C_4 потоку, который направляют в реактор повышения качества, и при этом содержание одного или более соединений серы, таких как H_2S , составляет 10 - 1000 об.ч./млн, например, 10 - 100 об.ч./млн.

Тем самым значительно сокращаются потери из-за преобразования сжиженного нефтяного газа в метан и этан, а также высшие (C_9+) ароматические соединения. Кроме того, учитывая, что СНГ может содержать незначительные количества олефинов, например, до 10 мас.% C_3/C_4 -олефинов, при высоких рабочих температурах реактора повышения качества, например 500 - 600°C , также снижается риск коррозии его металлических частей, в частности металлического пыления. Кроме того, фракция СНГ таким образом эффективно превращается в продукт БТК с минимальным образованием высших ароматических соединений (C_9+) и с сильно сниженной селективностью по метану в присутствии небольших количеств серы, как, например, около 50 ч./млн., например, H_2S .

В одном из вариантов осуществления изобретения поток неочищенного бензина содержит соединения C_2 , и способ дополнительно включает перед этапом отделения от потока сырого бензина поток продуктов бензина, содержащий углеводороды C_5+ , и поток, содержащий C_3 - C_4 парафины:

- направление потока неочищенного бензина в деэтанализатор для получения потока топливного газа, содержащего соединения C_2 и, при необходимости, соединения серы, такое как H_2S .

В случаях, когда в топливном газе присутствует соединение серы, такое как H_2S , его целесообразно переводить на стадию ГДИ. Соответственно, в конкретном варианте осуществления поток бензинового продукта, содержащий углеводороды C_5+ , направляют на стадию гидроизомеризации (ГДИ), при необходимости, после перехода на стадию фракционирования, например, в ректификационной колонне; поток топливного газа, содержащий соединения C_2 , содержит соединения серы, такое как H_2S ; и поток топливного газа добавляют на стадии ГДИ, соответственно путем смешивания с потоком бензинового продукта перед переходом на стадию

ГДИ. Содержание соединений С2 в потоке неочищенного бензина составляет, например, 10 мас.% или менее.

Посредством направления потока топливного газа, содержащего соединения серы, из деэтанализатора на стадию ГДИ, т.е. в реактор ГДИ, катализатор в нем сульфидируется без необходимости во внешних источниках серы. Таким образом обеспечивается дальнейшее включение в способ и установку. Соединения С2 в потоке топливного газа соответствующим образом удаляют после стадии ГДИ, например, путем простой установки сепаратора продуктов далее по ходу процесса после реактора ГДИ.

Условия ГДИ изложены выше.

В одном из вариантов осуществления изобретения поток с высоким содержанием толуола и, при необходимости, ксилола (поток с высоким содержанием Т/К), а также поток с высоким содержанием парафинов, изопарафинов и олефинов (поток с высоким содержанием П/И/О), при необходимости, дополнительно содержащий непрореагировавшие низшие углеводороды СНГ и углеводороды С5+ отделяют от ароматического потока с содержанием БТК, и, по меньшей мере, один из потоков с высоким содержанием Т/К или его часть и поток с высоким содержанием П/И/О или его часть добавляют к потоку неочищенного бензина, соответственно перед направлением потока неочищенного бензина в деэтанализатор; и/или

- поток с высоким содержанием П/И/О или его часть добавляют в реактор MTG.

Чем больше ароматических соединений добавляют в реактор MTG, тем больше ароматических соединений присутствует в отходящем потоке реактора MTG и, соответственно, в потоке неочищенного бензина. Следовательно, даже если индекс метилирования не вырастет, это в противном случае должно привести к повышению уровня ароматических соединений и более высокому уровню дурола в сыром бензине. Перенаправление потока с высоким содержанием Т/К в поток неочищенного бензина, позволяет еще больше снизить содержание в нем дурола. Поток с высоким содержанием Т/К соответствующим образом добавляют вместе с потоком с высоким содержанием П/И/О, при этом содержащиеся компоненты С5+ дополнительно снижают концентрацию дурола в бензиновом продукте.

Целесообразно также добавлять одно или несколько соединений серы, такое как H_2S .

Поток с высоким содержанием П/И/О или его часть, при необходимости, могут быть возвращены в реактор MTG, в котором, по меньшей мере, содержащиеся в нем олефиновые соединения будут частично преобразованы в неочищенный бензин. Фракция П/И будет в основном выполнять функцию теплоотвода из-за своей относительно высокой теплоемкости, тем самым уменьшая количество рециркуляционного потока, используемого в качестве разбавителя, а также уменьшая энергию рециркуляционного сжатия. Соответственно, олефины целенаправленно используют для получения еще большего количества углеводородов C_5+ , при этом одновременно задействуется довольно высокая теплоемкость соединений C_2-C_6 во фракции П/И потока с высоким содержанием П/И/О. Поток с высоким содержанием П/И/О соответствующим образом подают в реактор MTG, например, объединяя его с потоком кислородсодержащего сырья перед смешиванием с рециркулирующим потоком. Поток с высоким содержанием П/И/О также может объединяться с потоком кислородсодержащего сырья после смешивания с рециркулирующим потоком, например, непосредственно по ходу процесса перед реактором MTG, т.е. на входе в реактор MTG.

Под потоком с высоким содержанием Т/К подразумевают 50 мас.% или более Т/К, например 60, 80, 90, 95 мас.% или более Т/К.

Под потоком с высоким содержанием П/И/О подразумевают 50 мас.% или более П/И/О, например 60, 80, 90, 95 мас.% или более П/И/О.

В одном из вариантов осуществления изобретения катализатор в реакторе повышения качества представляет собой цеолитный катализатор, имеющий структуру MFI, содержащий от 0,1 до 10 мас.% соединения цинка, например, когда цеолитный катализатор представляет собой ZSM-5, соединение цинка является металлическим и/или оксидным, и, при необходимости, цеолитный катализатор дополнительно содержит 1 - 5 мас.% фосфорного соединения, например, 1 - 5 мас.% P.

В другом частном варианте осуществления цеолитный катализатор представляет собой H-ZSM.5 с соотношением диоксида кремния к оксиду алюминия 30 - 100, например, около 40, и содержит 3 - 7 мас.% Zn, например, около 5 мас.% Zn.

В реакторе повышения качества $C_{2, \dots, 4, 5, \dots}$ парафины преобразуются в смесь по преимущественно БТК/олефинов и легких парафинов.

В одном из вариантов осуществления изобретения, в котором температура в реакторе повышения качества составляет $500 - 650^{\circ}\text{C}$, а давление находится в диапазоне $3 - 25$ бар абс.; соответственно, когда температура составляет $500 - 550^{\circ}\text{C}$, например, около 525°C , и давление $15 - 25$ бар абс., например, около 20 бар абс.

Соответственно, объемная скорость на единицу массы (WHSV) составляет $3 - 6$, например, 3 .

Соответственно также, реактор повышения качества эксплуатируют в адиабатическом режиме.

Конверсия парафинов в реакторе повышения качества носит эндотермический характер. Поэтому, как указано выше, для активации парафинов необходимы высокие температуры: первым этапом является дегидрирование с получением олефинов, которые впоследствии реагируют с образованием ароматических соединений/олефинов/парафинов.

Посредством добавления серы нивелируются жесткие условия, созданные в реакторе повышения качества в т.ч. высокие температуры, сухие условия, т.е. отсутствие подачи или образования пара, а также олефины в качестве промежуточных соединений/продукта, даже присутствующие в сырье: сера обеспечивает защитные свойства в части коррозии (подбор материалов), а ее свойства, регулирующие селективность, снижают образование метана и тяжелой нефти, как указано выше.

При эксплуатации в более низком температурном диапазоне, например, при 525°C , и в более высоком диапазоне давлений, например, при 15 бар абс., содержание бензола в смеси БТК смещается в сторону смеси БТК с меньшим содержанием бензола. Кроме того, при этих повышенном давлении селективность по отношению к БТК увеличивается, образуя по сути БТК + парафины, в то время как содержание олефинов снижается, т.е. селективность по олефинам падает. Полученные олефины являются низкими олефинами: от $C_{2=}$ до $C_{5=}$ (образуется лишь небольшое количество $C_{6=+}$). Таким образом, указанные олефины могут, например, быть возвращены в секцию перегонки, причем $C_{3=}/C_{4=}$, в конечном

итоге, возвращаются в реактор повышения качества через разделитель СНГ. Таким образом, во фракции БТК по сути не будет олефинов, соответственно, отсутствует одновременная подача олефинов в реактор MTG. Соответственно, повышенное давление способствует увеличению выхода БТК и снижению скорости коксования в реакторе повышения качества. Олефины также могут быть возвращены в реактор MTG, как указано выше.

Например, распределение смеси БТК смещается с Б:Т:К 32:55:13 мас.% при эксплуатации при низком давлении (3 бар абс.) и 550°C на Б:Т:К 17:50:33 мас.% при эксплуатации при более высоком давлении (15 бар абс.) и 525°C. Соответственно, происходит значительное снижение содержания бензола. Это важно, поскольку бензол, в частности, является фактором, ограничивающим то, сколько БТК можно добавлять в неочищенный бензин и, следовательно, его содержание в бензиновом продукте.

Кроме того, при эксплуатации реактора повышения качества при более высоком давлении, например, примерно 20 бар абс., становится возможной и целесообразной простая интеграция с реактором MTG, поскольку реактор MTG обычно эксплуатируют при одном и том же давлении, т.е. приблизительно 20 бар абс.

В одном из вариантов осуществления реактор повышения качества представляет собой реактор с электрическим подогревом (электрический реактор); при необходимости, эксплуатируемый в адиабатическом режиме и, при необходимости, также и в прямоточном режиме.

В электрическом реакторе электрическое сопротивление используется для выработки тепла, необходимого для преобразования парафинов в реакторе повышения качества. В частности, при использовании электрического реактора можно использовать электроэнергию из «зеленых» (возобновляемых) источников, например, электроэнергию объектов ветровой, гидро и солнечной энергетики, тем самым дополнительно минимизируя углеродный след. Следовательно, согласно настоящему изобретению не только метанол, используемый в качестве кислородсодержащего соединения в потоке подачи кислородсодержащих соединений в реактор MTG, может быть получен из возобновляемых источников в виде e-метанола, при этом возобновляемые источники также используются для

эксплуатации реактора повышения качества. Конфигурация электронного реактора описана в заявке WO 2019/228797 A1 заявителя.

В конкретном варианте осуществления электрический реактор эксплуатируют в адиабатическом режиме и, возможно, в прямоточном режиме. Ввиду эндотермического характера преобразования в зоне e-реактора, содержащего катализатор, происходит снижение температуры примерно на 100°C или менее, например, 75°C. Например, от 600°C до 525°C и/или от 525°C до 450°C. Эксплуатация в прямоточном режиме обеспечивает высокие выходы при преобразовании, например 50 - 60%, и в то же время позволяет избежать необходимости повторного использования реагента, то есть парафинов C3-C4.

В одном из вариантов осуществления изобретения этап подачи потока, содержащего парафины C3-C4, в реактор повышения качества в присутствии катализатора, активного для преобразования парафинов C3-C4 в ароматический поток, не включает совместную осуществление подачи потока кислородсодержащих соединений в реактор повышение качества.

Было обнаружено, что при том, что добавление потока кислородсодержащих соединений в реактор повышения качества, т.е. совместная подача потока кислородсодержащих соединений, например метанола, приведет к его преобразованию в углеводороды; важно также, что образуется вода (пар). Это приводит к высокому риску воздействия паром на катализатор, в частности катализатор ZSM-5, используемый в реакторе повышения качества, который при высоких температурах, например, при 500 - 650°C, в процессе своей работы, необратимо дезактивирует катализатор. Целенаправленно избегая совместной подачи потока кислородсодержащих соединений, реактор повышения качества может быть эксплуатирован в течение более длительного времени, поскольку указанной дезактивации катализатора не происходит.

В одном из вариантов осуществления изобретения перед этапом добавления ароматического потока к потоку кислородсодержащего сырья способ дополнительно включает:

- направление ароматического потока, содержащего бензол, толуол и ксилол (БТК), в буферный резервуар, т.е. в буферный резервуар БТК.

Катализатор в реакторе повышения качества может предусматривать необходимость частой регенерации. Тем не менее, за счет адаптации буферного резервуара БТК колебания выравниваются, тем самым обеспечивается резерв ароматических веществ для постоянного поддержания уровня ароматических веществ, в том числе бензол на уровне, близком к пределу, предусмотренному техническими требованиями, например, до около 35 об.% в бензиновом продукте. Таким образом, в любой момент гарантируется, что «запас» ароматических веществ в части увеличения выхода и октана будет использован максимально. Обнаружено, что, за исключением первых нескольких циклов, ароматические соединения находятся в дефиците относительно максимального содержания в соответствии с характеристиками бензина (до указанного предела). Учитывая тот факт, что увеличение октанового числа бензинового продукта в основном является результатом содержания в нем ароматических веществ, буферный резервуар позволяет обеспечивать содержание ароматических веществ в соответствии с вышеуказанными техническими требованиями и, соответственно, также постоянно поддерживать на высоком уровне октановое число.

Во втором аспекте осуществления изобретение также содержит установку, т.е. технологическую установку, для осуществления способа согласно любому из вышеописанных вариантов осуществления.

На Фиг. 1 показана схема добавления потока ароматических соединений в реактор MTG согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

На Фиг. 2 показана схема способа и/или установки, включающая секцию MTG и расположенную далее по ходу процесса секцию перегонки, причем последняя включает реактор повышения качества в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

На Фиг. 3 показан эффект добавления потока ароматических соединений в виде потока БТК в реактор MTG, как показано на Фиг. 1.

Со ссылкой на Фиг. 1 реактор 35 MTG секции MTG/контура MTG (не показан) включает два последовательно расположенных неподвижных слоя 35', 35'', определяющих общую длину слоя «L» и содержащих катализатор, активный для преобразования кислородсодержащих веществ, например, метанола, в неочищенный бензин. Поток 5 кислородсодержащего сырья поступает на один

конец реактора MTG, в данном случае в верхнюю часть, то есть в точке по ходу процесса после указанного неподвижного слоя 35', 35" катализатора, в то время как поток 7 ароматических веществ добавляют на 40 - 80% общей длины слоя «L», как схематически изображено на фигуре. Поток 7 ароматических веществ подают между неподвижными слоями 35', 35" на значительной части по ходу процесса после точки входа в реактор, например, в точке преобразования метанола, где имеется высокая температура, что обеспечивает значительную активность реакций трансалкилирования и тем самым увеличение ароматических соединений/октана в отходящем потоке 9, содержащем парафины C3-C4 и углеводороды C5+, без увеличения уровня дуола или даже со снижением этого уровня.

В этом случае на Фиг. 2 представлен способ/установка 10, содержащая секцию I MTG (контур MTG) и секцию II перегонки в соответствии с разделением, отмеченным пунктирной линией на фигуре. Поток кислородсодержащего сырья, например, поток 1 е-метанола предварительно нагревают в теплообменнике 30 потока подачи-отвода и объединяют с предварительно нагретым головным рециркуляционным потоком 3", образуя поток 5 кислородсодержащего сырья. Поток 7 с высоким содержанием бензола (поток с высоким содержанием Б), полученный из расположенного далее по ходу процесса сепаратора 80, добавляют в реактор 35 MTG, как, например, также показано на Фиг. 1. В реакторе 35 MTG находится катализатор 35' 35", который является активным для преобразования кислородсодержащих соединений в потоке кислородсодержащего сырья в поток неочищенного бензина, содержащий парафины C3-C4 и углеводороды C5+. Выходящий поток 9 из реактора 35 MTG, следовательно, содержит парафины C3-C4 и углеводороды C5+ и охлаждается за счет подачи тепла в теплообменнике 30 потока подачи-отвода. Охлажденный поток 9' отвода дополнительно охлаждают в секции 40 охлаждения, например, за счет подачи тепла в дополнительный теплообменник (не указан), используемый для предварительного нагрева головного рециркуляционного потока 3' от рециркуляционного компрессора 45, а также за счет прохождения через дополнительный воздушный охладитель (не указан) и теплообменник с использованием в качестве теплообменной среды охлаждающей воды (не указана). Охлажденный таким образом поток 9" отвода направляют в сепаратор 50 продукции, например, сепаратор высокого давления, в результате чего образуется поток 11 воды, поток 13 неочищенного бензина, а также

головной рециркуляционный поток 3, из которого может быть получен поток 3''' топливного газа.

Поток 13 неочищенного бензина из контура I MTG поступает в секцию II перегонки путем объединения его с потоком с высоким содержанием толуола и, при необходимости, ксилола (поток 17 с высоким содержанием Т/К), а также потоком с высоким содержанием парафинов, изопарафинов и олефинов (поток 19 с высоким содержанием П/И/О), которые отделяют от потока ароматических соединений, содержащего бензол, толуол и ксилол (БТК) в расположенном далее по ходу процесса реакторе 70 повышения качества, как поясняется ниже.

Поток 13' неочищенного бензина, теперь смешанный с потоком 17 с высоким содержанием Т/К, и потоком 19 с высоким содержанием П/И/О, поступает в деэтанализатор 55, соответственно в виде колонны фракционирования, тем самым отделяя поток 21 топливного газа, содержащий соединения C2 и, при необходимости, также соединение серы, например, H₂S. Кубовый поток 23 деэтанализатора 55, теперь содержащий главным образом парафины C3-C4, например, СНГ и углеводороды C5+, направляют в разделитель 60 СНГ, соответственно, в виде колонны фракционирования, для окончательного отделения от потока 13 неочищенного бензина кубового потока 25 в качестве потока бензинового продукта, содержащего углеводороды C5+, и головного потока 27, содержащего C3-C4 парафины, например СНГ. Поток 25 бензинового продукта может быть, при необходимости, дополнительно очищен путем подачи его в колонну разделения бензина и установку ГДИ (не указана), что позволяет дополнительно увеличить октановое число бензинового продукта, что приводит к получению бензинового продукта более высокого качества.

Головной поток 27 содержит парафины C3-C4, например, СНГ подают в реактор 70 повышения качества в присутствии активного катализатора 70'' для преобразования парафинов C3-C4 в ароматический поток 29, содержащий бензол, толуол и ксилол (БТК). Соответственно, для потока 27 предварительного нагрева также предусмотрен теплообменник подачи-отвода (не указан). Реактор повышения качества представляет собой реактор с электрическим нагревом (электрический реактор), использующий электроэнергию 70''' из возобновляемого источника, как, например, энергия ветра или солнца. Соединение серы, такое как H₂S соответственно добавляют в виде потока 15 в реактор 70 повышения качества.

Необходимость в совместной подаче потока кислородсодержащих соединений в реактор 70 повышения качества отсутствует.

Поток 29 ароматических соединений, содержащий БТК, подают в сепаратор 75, расположенный далее по ходу процесса, соответственно представленный в виде колонны фракционирования, позволяя, таким образом, получить поток 19 с высоким содержанием П/И/О, который отводят и объединяют с неочищенным бензиновым продуктом 13 из контура MTG. Поток 31, состоящий в основном из БТК, также отводят и подают во второй сепаратор 80, соответственно в виде колонны фракционирования, для получения, соответственно, потока 17 с высоким содержанием Т/К, который отводят и объединяют с неочищенным бензином 13, а также потока 7 с высоким содержанием Б, который добавляют в реактор 35 MTG.

ПРИМЕР

На Фиг. 3 показан эффект совместного охлаждения потока с высоким содержанием БТК потока после зоны преобразования метанола, за счет чего в соответствии с Фиг. 1 концентрация метанола в реакторе MTG значительно снизилась. На пилотной установке по переработке метанола в бензин производительностью около 100 кг неочищенного бензина в сутки, в котором ароматические вещества составляют около 35 мас.%, фракцию СНГ перерабатывают в реакторе повышения качества с получением около 7 кг/день БТК, который закачивают в реактор MTG (реактор синтеза бензина), содержащий катализатор ZSM-5, в точке, соответствующей 60% общей длины слоя катализатора ZSM-5. За счет реакций трансалкилирования, протекающих в высокотемпературной зоне адиабатического реактора, значительно снижается количество более тяжелых замещенных ароматических компонентов (тетраметилбензолов). Со ссылкой на Фиг. 3 ароматическое соединение А6 обозначает бензол, А7: толуол, А8: ксилолы, А9: триметилбензолы, А10: тетраметилбензолы, из которых 80 - 90 % обычно приходится на 1,2,4,5-тетраметилбензол и дурол. Кроме того, под каждым ароматическим соединением: «1» обозначает количество ароматических соединений, полученных при условиях, когда в реактор MTG не добавляют БТК (известный уровень техники); «2» обозначает количество БТК, закачиваемого в бензиновый реактор в точке, соответствующей 60% длины слоя катализатора – под А9 и А10 столбец, соответствующий «2», отсутствует, поскольку «2» содержит

только бензол (Б), толуол (Т) и ксилол (К) и практически не содержит три- или тетраметилбензолов; «3» обозначает расчетный состав ароматической фракции, если не происходит реакция трансалкилирования (равен «1»+»2»), а «4» обозначает фактический состав ароматических соединений, полученный в результате уравнивания в преобладающих условиях реакции (около 380 - 410°C и 18 бар изб.), поскольку при этом протекают реакции трансалкилирования. Это показывает, что количество фракции А10, в которой дурол обычно составляет около 80 - 90%, в неочищенном бензине значительно снижается, при этом количество фракции А10 снижается с 4,3 кг/сутки до 3,5 кг/сутки, из которых дурол (1,2, 4,5-тетраметилбензол) составляет около, соответственно, 3,8 кг/сутки и 3,0 кг/сутки. Общий выход неочищенного бензина увеличился с около 100 кг/сутки до около 107 кг/сутки, в то время как содержание ароматических соединений в неочищенном бензине увеличилось с около 35 мас.% (известный уровень техники) до около 39 мас.% согласно изобретению, за счет чего одновременно улучшается и октановое число неочищенного бензина.

Формула изобретения

1. Способ преобразования потока кислородсодержащего сырья, включающий следующие этапы:

- направление потока кислородсодержащего сырья в реактор преобразования кислородсодержащих веществ в бензин в присутствии неподвижного слоя катализатора, активного для преобразования кислородсодержащих веществ в потоке кислородсодержащего сырья в поток сырого бензина, содержащий парафины C3-C4 и углеводороды C5+, при этом указанный поток кислородсодержащего сырья добавляют в реактор преобразования кислородсодержащих веществ в бензин в точке по ходу процесса перед указанным неподвижным слоем катализатора;

- добавление ароматического потока в реактор преобразования кислородсодержащих веществ в бензин; причем реактор преобразования кислородсодержащих веществ в бензин представляет собой реактор преобразования метанола в бензин (MTG), имеющий расположенный по его длине неподвижный слой или множество последовательно расположенных неподвижных слоев, содержащих катализатор, при этом удлинение по длине реактора MTG указанного неподвижного слоя или множества последовательно расположенных неподвижных слоев определяет общую длину слоя;

при этом способ дополнительно включает:

эксплуатацию реактора MTG в адиабатическом режиме и добавление ароматического потока на 40 - 80% общей длины слоя, например, на 50 - 70% общей длины слоя.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что указанный поток кислородсодержащего сырья добавляют в верхнюю часть реактора преобразования кислородсодержащих веществ в бензин.

3. Способ по любому из пп. 1 - 2, **отличающийся тем**, что катализатор в реакторе MTG представляет собой цеолитный катализатор структурного типа MFI, такой как ZSM-5, например, ZSM-5 в водородной форме (HZSM-5) или Zn-модифицированный ZSM-5, при необходимости, дополнительно содержащий 1 - 5

мас.% фосфорного соединения; и причем температура в реакторе MTG составляет 280 - 400°C, давление находится в диапазоне 15 - 25 бар абс.; и, при необходимости, объемная скорость на единицу массы (WHSV) составляет 1 - 6, например, 1 - 2, например, 1,5 или 1,6.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, дополнительно включающий:

- отделение от потока неочищенного бензина потока бензинового продукта, содержащего углеводороды C5+, и потока, содержащего парафины C3-C4;

- направление потока, содержащего парафины C3-C4, или его части в реактор повышения качества в присутствии катализатора, активного для преобразования парафинов C3-C4 в ароматический поток, и при этом указанный ароматический поток содержит любой из бензола, толуола или ксилола или их комбинации, как, например, ароматический поток, содержащий бензол, толуол и ксилол (БТК).

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что ароматический поток представляет собой поток с высоким содержанием бензола (поток с высоким содержанием Б), который отделяют от ароматического потока, содержащего БТК.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что поток кислородсодержащего сырья представляет собой метанол и/или диметилвый эфир (ДМЭ).

7. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что способ дополнительно включает добавление одного или более соединений серы к потоку, содержащему парафины C3-C4, который направляют в реактор повышения качества, и причем объемное содержание одного или более соединений серы, например, H₂S, составляет 10 - 1000 об.ч./млн, например, 10 - 100 об.ч./млн.

8. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что поток неочищенного бензина содержит соединения C2, и перед этапом отделения от потока неочищенного бензина способ дополнительно включает поток бензинового продукта, содержащий углеводороды C5+, а также поток, содержащий парафины C3-C4:

- направление потока неочищенного бензина в деэтанализатор для получения потока топливного газа, содержащего соединения C2 и, при необходимости, соединения серы, такое как H₂S.

9. Способ по любому из пп. 4 - 8, **отличающийся тем**, что поток с высоким содержанием толуола и, при необходимости, ксилола (поток с высоким содержанием Т/К), а также поток с высоким содержанием парафинов, изопарафинов и олефинов (поток с высоким содержанием П/И/О), при необходимости, дополнительно содержащий непрореагировавшие низшие углеводороды сжиженного нефтяного газа СНГ и углеводороды C5+, отделяют от ароматического потока с содержанием БТК, и, по меньшей мере, один из потоков с высоким содержанием Т/К или его часть и поток с высоким содержанием П/И/О или его часть добавляют к потоку неочищенного бензина, предпочтительно перед направлением потока неочищенного бензина в деэтанализатор; и/или

- поток с высоким содержанием П/И/О или его часть добавляют в реактор MTG.

10. Способ по любому из пп. 4 - 9, **отличающийся тем**, что катализатор в реакторе повышения качества представляет собой цеолитный катализатор структурного типа MFI, содержащий 0,1 - 10 мас.% соединения цинка, например, причем цеолитный катализатор представляет собой ZSM-5, соединение цинка является металлическим и/или оксидным цинком, и, при необходимости, цеолитный катализатор дополнительно содержит 1 - 5 мас.% фосфорного соединения.

11. Способ по любому из пп. 4 - 10, **отличающийся тем**, что температура в реакторе повышения качества составляет 500 - 650°C, и давление находится в диапазоне 3 - 25 бар абс.; предпочтительно причем температура составляет 500 - 550°C, например, около 525°C и давление 15 - 25 бар абс., например, около 20 бар абс.

12. Способ по любому из пп. 4 - 11, **отличающийся тем**, что реактор повышения качества представляет собой реактор с электрическим подогревом (электрический реактор); при необходимости, эксплуатируемый в адиабатическом

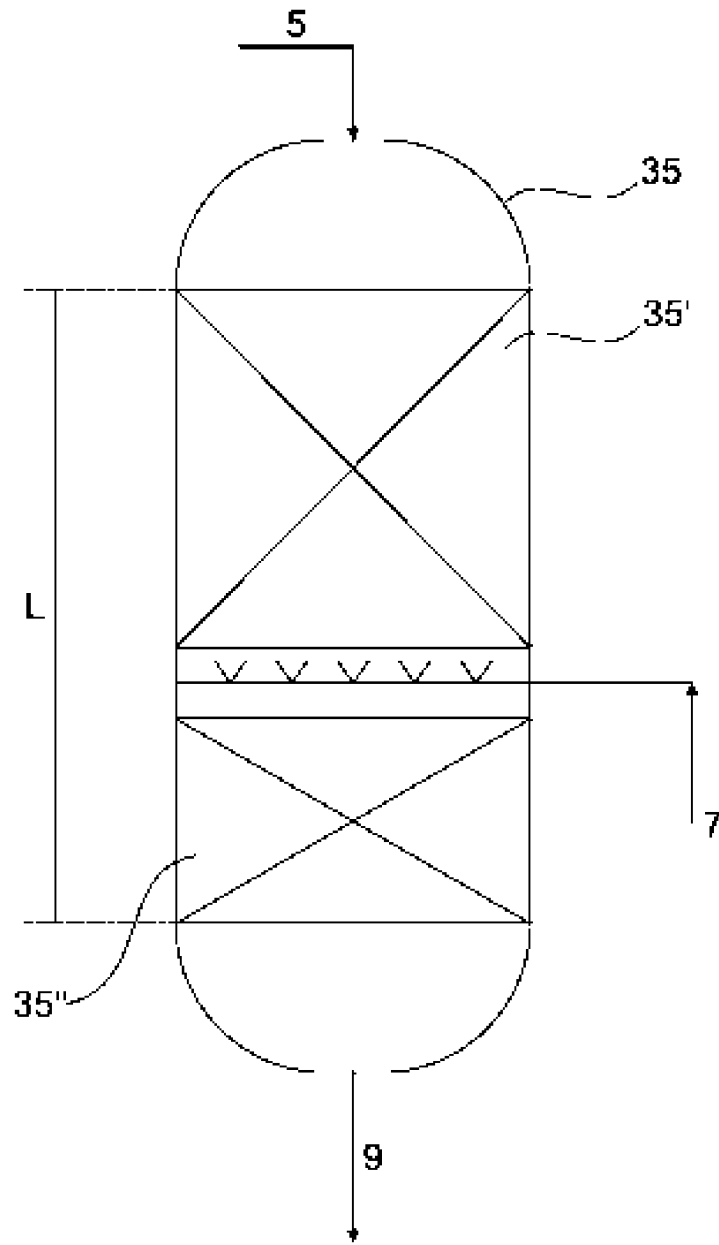
режиме, и, при необходимости, эксплуатируемый также в прямоточном режиме работы.

13. Способ по любому из пп. 4 - 12, **отличающийся тем**, что этап подачи потока, содержащего парафины C3-C4, в реактор повышения качества в присутствии катализатора, активного для преобразования парафинов C3-C4 в ароматический поток, не включает осуществление совместной подачи потока кислородсодержащих соединений в реактор повышение качества.

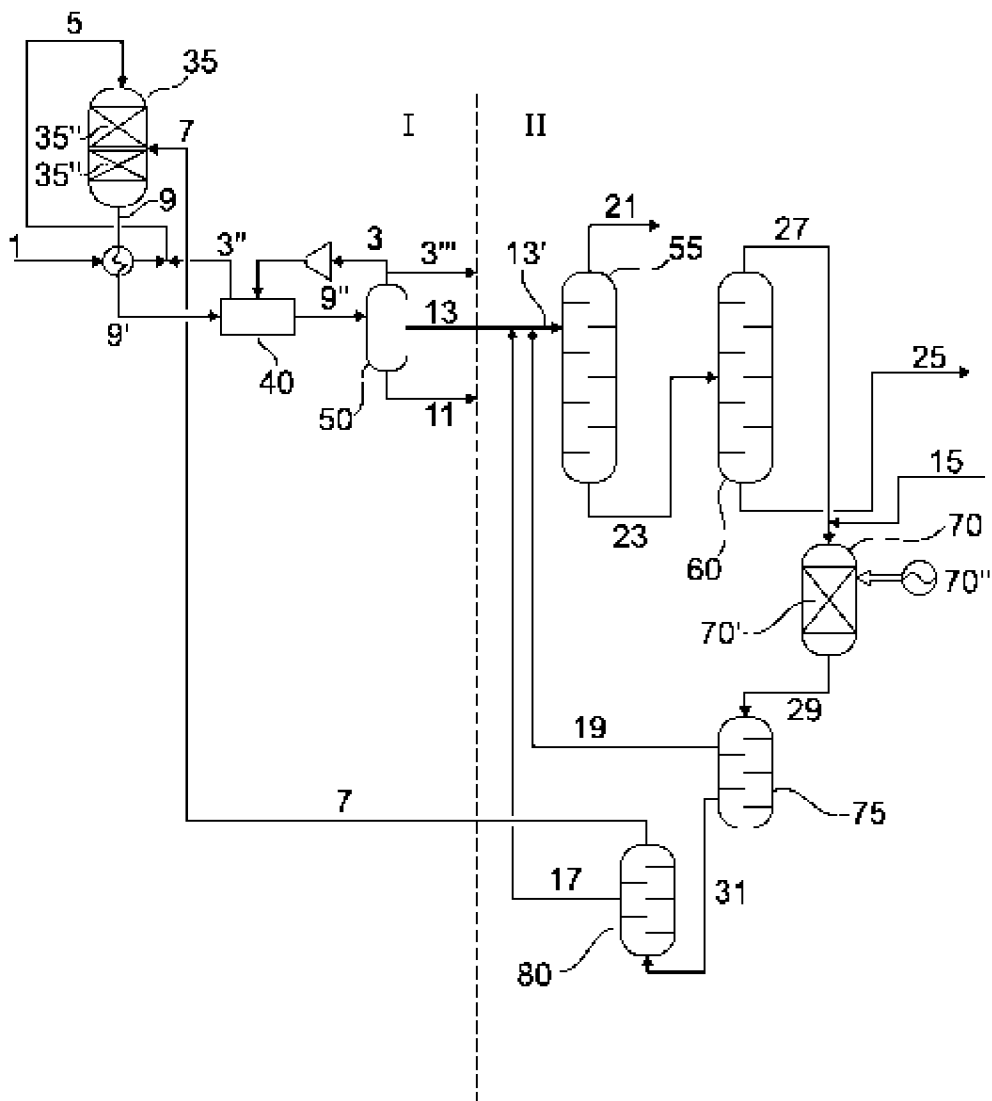
14. Способ по любому из пп. 4 - 13, дополнительно включающий перед этапом добавления ароматического потока к потоку кислородсодержащего сырья:

- направление ароматического потока, содержащего бензол, толуол и ксилол (БТК), в буферный резервуар.

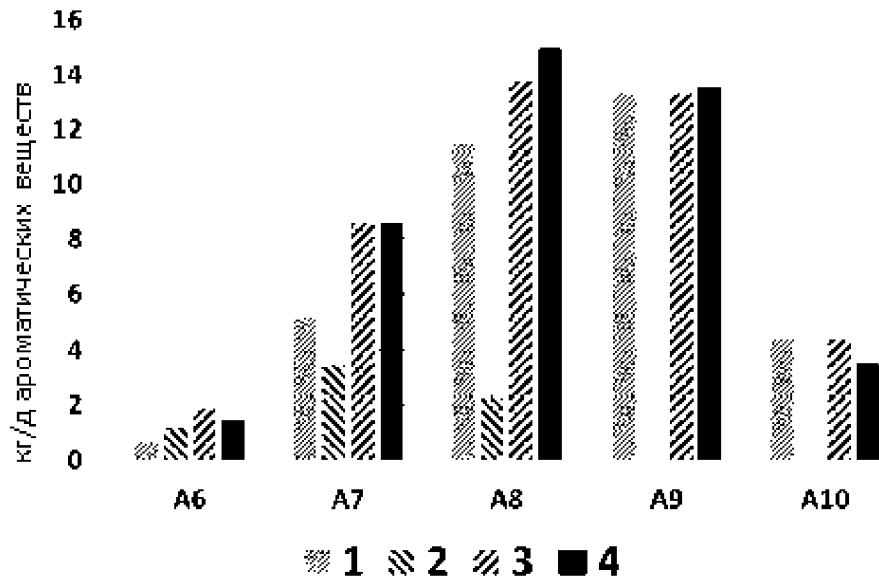
15. Установка для осуществления способа по любому из пп. 1 - 14.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3