



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **128604** (13) **C2**
(51) МПК (2024.01)
C10L 1/06 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
C10G 3/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2020 05758 (22) Дата подання заявки: 15.02.2019 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 29.08.2024 (31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 10 2018 103 552.7 (32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 16.02.2018 (33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: DE (41) Публікація відомостей про заявку: 26.10.2020, Бюл.№ 20 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 28.08.2024, Бюл.№ 35 (86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2019/053801, 15.02.2019	(72) Винахідник(и): Енгельманн Йоахім (DE), Енгельманн Йорг (DE), Зідель Петра (DE) (73) Володілець (володільці): САС ІНЖІНІРІНГ ГМБХ, Augustusburger Straße 34, 09111 Chemnitz, Germany (DE) (74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139 (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: DE 102009046790 A1, 19.05.2011 US 2016/102032 A1, 14.04.2016 WO 2018/007484 A1, 11.01.2018 US 4035430 A, 12.07.1977 US 2016/122256 A1, 05.05.2016
---	---

(54) СПОСІБ І УСТАНОВКА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНОГО БЕНЗИНУ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу одержання синтетичного бензину шляхом каталітичного перетворення спирту на суміш продуктів, яка містить воду і вуглеводневу суміш з олефінів, н-парафінів, ізопарафінів, ароматичних сполук і нафтенів, в реакторі, який містить каталізатор, і розділення суміші продуктів на декілька стадій для одержання дуролвмісної важкої ароматичної фракції і стабільної бензинової фракції.

UA 128604 C2

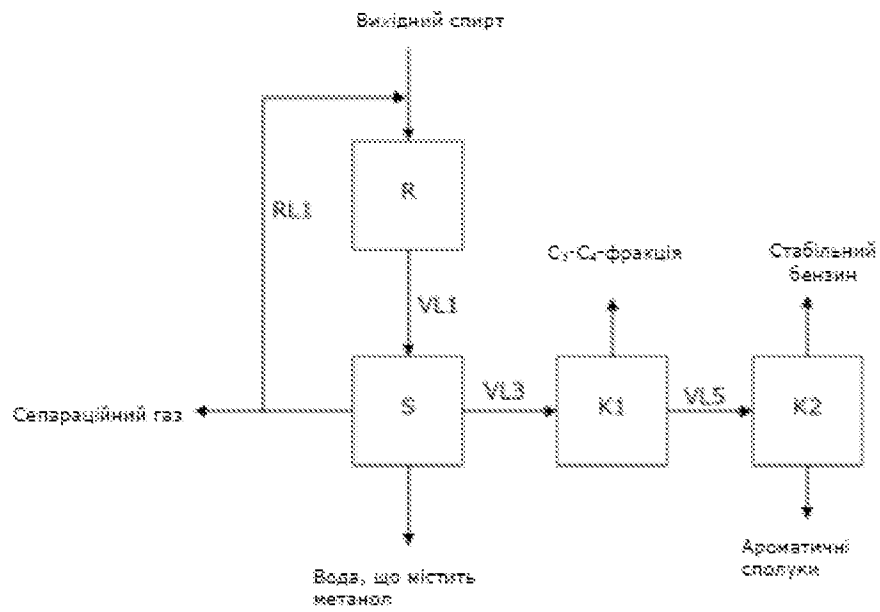


Fig. 2a

Винахід відноситься до способу і установки для одержання синтетичного бензину, зокрема високооктанового бензину для застосування як карбюраторного палива, зі спиртів.

Способи одержання бензину зі спиртів є відомими. Так, у 70-ті роки минулого сторіччя компанією Mobil Oil Corporation був розроблений процес MTG ("methanol to gasoline") синтезу високооктанового бензину з метанолу, який серед іншого описаний у патенті US 3,894,102 A. При цьому на першій стадії із суміші оксиду вуглецю та водню над сумішшю каталізатора, що складається з каталізатора синтезу метанолу і кислого дегідратувального каталізатора синтезується продукт, який головним чином містить диметиловий ефір (ДМЕ). Після охолодження і відділення продукту одержаний таким чином диметиловий ефір вступає у контакт на другій стадії з кристалічним алюмосилікатним цеолітовим каталізатором і утворюється продукт, який в основному складається з рідких ароматичних вуглеводнів у діапазоні кипіння бензину (C_5 до $400^\circ F$).

Перетворення метанолу на вуглеводневий продукт може відбуватися в реакторах із нерухомим шаром (див., наприклад, US 3,998,899 A, US 3,931,349 A і US 4,035,430 A) та в реакторах із псевдосхідженими шарами каталізатора (див., наприклад, US 4,071,573 A і US 4,138,440 A). У процесі MTG метанол дегідратується, причому частіше за все використовують каталізатор на основі γ -оксиду алюмінію і утворюється рівноважна суміш метанолу, диметилового ефіру та води. Потім ця суміш у шарі каталізатора ZSM-5 (цеоліт) перетворюється на вуглеводневий продукт у діапазоні кипіння від легких вуглеводнів до бензину та воду.

Головною проблемою, яку слід вирішити в процесі MTG, є проблема температурного контролю в реакторі. Так, в результаті сильно екзотермічної реакції при перетворенні метанолу на вуглеводні виділяється приблизно 1740 кДж на кілограм перетвореного метанолу. У адіабатичному реакторі це призведе до підвищення температури приблизно на $650^\circ C$, що стане причиною надзвичайно швидкого старіння каталізатора або ж навіть до його руйнування. Крім того, адіабатичне підвищення температури призведе до утворення небажаних побічних продуктів.

Спосіб уникнення надмірного підвищення температури в шарі каталізатора описаний в US 3,931,349. При цьому сильна екзотермічна реакція від метанолу до бензинових вуглеводнів контролюється в системі паралельно розташованих шарів каталізатора. Використовуваний метанол випарюють, і на першій стадії шляхом контакту з каталізатором на основі γ -оксиду алюмінію перетворюють на суміш з диметилового ефіру, метанолу та води, причому вивільняється від 15 до 20 % загальної кількості тепла реакції з метанолу до одержання бензинових вуглеводнів.

Реакційний продукт дегідrataції метанолу розбавляють легкими вуглеводневими газами $< C_5$ з другої реакційної стадії перетворення. Після охолодження їх відокремлюють від продукту реакції синтезу вуглеводнів, стискають і попередньо нагрівають, а потім змішують із вихідним потоком реактора. Циркуляційний газ охолоджує шар каталізатора під час екзотермічної реакції оксигенатів до одержання вуглеводнів на кристалічному ZSM-5. При цьому реакцію синтезу вуглеводнів проводять при мінімально можливому тиску з метою мінімізації небажаного утворення високомолекулярних ароматичних сполук, таких як дурол. Об'ємна швидкість, в перерахунку на чистий метанол, складає 1 год.^{-1} , а парціальний тиск метанолу становить 1 бар. Низький парціальний тиск реагенту обмежує утворення небажаних важких ароматичних сполук.

В патенті US 3,998,899 A описаний процес перетворення C_1 - C_3 -спиртів, переважно метанолу, на вуглеводні в діапазоні кипіння бензину. На першій каталітичній стадії зі спиртів утворюються простоефірні продукти, на другій каталітичній стадії на кристалічному цеоліті ZSM-5 - компоненти в діапазоні кипіння бензину.

В патенті US 4,814,535 A описаний спосіб, який дозволяє підтримувати постійним ступінь перетворення за один період реакції, незважаючи на поступову дезактивацію каталізатора внаслідок відкладення коксу. Для цього температуру на вході в реактор синтезу вуглеводнів поступово збільшують на $3-9^\circ C$, при цьому октанове число залишається постійним.

Описані вище методи вимагають дуже високого співвідношення рециркуляції (циркуляційного газу до вихідного потоку), що робить процес дорогим через необхідне охолодження, стиснення та подальше нагрівання циркуляційного газу.

Якщо для підвищення ефективності процесу співвідношення циркуляційного газу до вихідного потоку зменшується, то це викликає збільшення різниці температур над шаром каталізатора, що відбивається не тільки на прискореній швидкості старіння каталізатора, але і на збільшенні парціального тиску водяної пари (за рахунок більшої частки водяної пари при зменшенні частки циркуляційного газу). Високий парціальний тиск водяної пари негативно впливає на термін служби каталізатора, особливо при одночасно високих температурах реакції.

Таким чином, у патенті США 4,404,414 А описаний спосіб відведення тепла, за допомогою якого бажані температури в шарі каталізатора можуть підтримуватися при знижених співвідношеннях рециркуляції. Розташування реакторів розроблене таким чином, що реактори для використання оксигенату розташовані паралельно, але послідовно для циркуляційного газу.

Завдяки конкретному розташуванню реакторів досягають того, що загальна кількість рециркуляційного газу може бути зменшена наполовину при однакових перепадах температур над шарами каталізатора.

У патенті US 4,788,369 А фракцію ЗНГ (пропан, н-бутан та ізо-бутан і невелика кількість легких олефінів) відокремлюють від реакційного продукту і повертають у реактор з метою відведення тепла реакції. Основною перевагою використання фракції ЗНГ як рециркуляційного потоку перед звичайною рециркуляцією легких вуглеводневих газів є покращення економічності способу. Був встановлений незначний приріст виходу бензину (прибл. на 1 %), оскільки олефіни, що містяться у рециркуляційному потоці ЗНГ, перетворилися на бензинові вуглеводні, а нормальні парафіни не були перетворені.

У патенті US 4,035,430 А, щоб обмежити підвищення температури над шаром каталізатора синтезу вуглеводнів, вихідну речовину (метанол або продукт синтезу ДМЕ) розбавляють легкими вуглеводнями $< C_5$ і частково також дуролом, який був відокремлений від фракції вуглеводню C_{10+} шляхом кристалізації. Завдяки рециркуляції дуролу на відміну від процесу без зворотної рециркуляції дуролу в нижньому Т-діапазоні ($< 430^\circ C$) зменшився вміст ароматичних сполук у продукті (ароматичних сполук, за винятком дуролу), у той час як він підвищився у більш високому діапазоні температур ($> 430^\circ C$). Збільшуючи вміст ароматичних сполук у продукті при більш високих температурах ($> 430^\circ C$) таким способом також може бути підвищена селективність бензину.

У заявці WO 2011/061198 А1 описаний двостадійний спосіб і відповідна установка для виробництва вуглеводнів. Виходячи із синтез-газу на першій стадії виробляють метанол, який потім на другій стадії перетворюється на бензинові вуглеводні та воду. Зокрема, спосіб відрізняється очищенням одержаної води. Неперетворений метанол, що міститься в ній, каталітично перетворюється на синтез-газ. Крім того, передбачена рециркуляція одержаного таким чином, а також неперетвореного синтез-газу.

У патенті US 4,058,576 А описаний метод більш ефективного відведення тепла, яке виділяється під час перетворення метанолу на бензин, шляхом розділення проміжних реакцій на 3 послідовні стадії процесу. При цьому стадії реакції перетворення метанолу на диметиловий ефір (ДМЕ), перетворення ДМЕ на олефіни і перетворення олефінів на бензинові вуглеводні проводять в окремих шарах каталізатора.

У патенті US 4,052,479 А також описаний багатостадійний процес перетворення спиртів на бензин і олефінові вуглеводні. Для цього спочатку на проміжній стадії виділяють ДМЕ і при дуже короткому часі контакту він перетворюється переважно на олефінові вуглеводні та бензин. Короткий час контакту досягається при дуже великих навантаженнях з об'ємною швидкістю в діапазоні від 10 до 2000 год.⁻¹ ("годинна об'ємна швидкість рідини" LHSV), переважно від 50 до 1000 год.⁻¹. Поряд із цим високе навантаження є недоліком процесу.

Тому у патенті US 4,387,263 А описаний процес виробництва бензину і C_2 - C_4 -олефінів із суміші метанолу і необов'язково водяної пари, в якому високі виходи олефінів досягаються навіть при значно нижчих LHSV.

У патенті DE 10 2005 048 931 А1 також розкритий спосіб одержання C_2 - C_4 – олефінів з метанолу або диметилового ефіру. При цьому суміш вихідних продуктів із спирту, диметилового ефіру і води у реакторі пропускають над шаром каталізатора і перетворюють на суміш продуктів, яку на першій стадії розділяють на суміш багату на олефіни C_5 -, суміш багату на вуглеводні C_{5+} і водну фазу. Завдяки високій масовій частці води у суміші вихідних продуктів від 20 до 91 %, виміряній від загальної маси суміші спирту і води, вдається генерувати високу частку нижчих олефінів.

Задачею винаходу є розробка способу і відповідної установки для одержання синтетичного бензину з оксигенатів, зокрема зі спиртів, особливо з невеликою часткою олефінів, в якому склад бензину є змінним і його можна цілеспрямовано регулювати.

Задачу можна вирішити за допомогою способу одержання синтетичного бензину (у вигляді стабільної бензинової фракції), що містить наступні стадії:

I. каталітичне перетворення вихідного спирту на суміш продуктів, яка містить воду і вуглеводневу суміш з олефінів, н-парафінів, ізопарафінів, ароматичних сполук і нафтенів, у реакторі, який містить каталізатор, причому вихідний спирт має вміст води менше ніж 20 мас. %.

II. розділення одержаної на стадії I) суміші продуктів на

- рідку вуглеводневу фазу,

- водну фазу, яка містить неперетворений спирт,
- i
- газову фазу, яка містить C₁-C₅-вуглеводні
- III. рециркуляція одержаної на стадії II) газової фази до стадії I)
- 5 IV. розділення одержаної на стадії II) рідкої вуглеводневої фази на
- C₃-C₄-вуглеводневу фракцію i
- бензинову вуглеводневу фракцію (= фракція C₅₊), яка містить дуролвмісну важку ароматичну фракцію,
- V. розділення одержаної на стадії IV) бензинової вуглеводневої фракції на дуролвмісну
- 10 важку ароматичну фракцію i стабільну бензинову фракцію
- Як вихідний спирт позначений застосовуваний у способі неочищений спирт. Спеціалісту в даній галузі відомо, що спирт, зокрема спирт технічної якості, ще може мати частку води.
- В одному варіанті здійснення вихідний спирт являє собою суміш спирту i води.
- Згідно з винаходом вихідний спирт має вміст води менше ніж 20 мас. %, переважно менше
- 15 ніж 15 мас. %, зокрема менше ніж 5 мас. %.
- Мас. % означає масову частку від загальної маси у %.
- В одному варіанті здійснення масова частка води у вихідному спирті становить щонайменше 1 %, виміряно від загальної маси вихідного спирту.
- В одному варіанті здійснення масова частка води у вихідному спирті складає від 1 до <
- 20 20 %, переважно від 1 до < 15 % від загальної маси вихідного спирту.
- В одному варіанті здійснення вихідний спирт не містить води.
- Вихідний спирт подається у циркуляційний газ у рідкому або газоподібному вигляді.
- В одному варіанті здійснення циркуляційний газ являє собою газову фазу, яка рециркулює на стадії III) до реактора на стадії I).
- 25 Циркуляційний газ разом із вихідним спиртом нагрівають до температури реакції. Одержану суміш у газоподібному вигляді подають у реактор. Цю суміш позначають як вихідний газ.
- В одному варіанті здійснення каталітичне перетворення вихідного спирту у вихідному газі на суміш продуктів, яка містить воду i вуглеводневу суміш з олефінів, n-парафінів, ізопарафінів, ароматичних сполук i нафтенів, відбувається у реакторі, який містить каталізатор, причому
- 30 вихідний газ містить вихідний спирт із вмістом води менше ніж 20 мас. %, виміряним від загальної маси вихідного спирту.
- В одному варіанті здійснення молярна частка спирту (чистого спирту без води) у загальному вихідному газі на вході в реактор становить від 20 до 90 моль. %, виміряна від загальної кількості речовин вихідного газу.
- 35 В одному варіанті здійснення вихідний газ містить інертний газ i вихідний спирт.
- В одному варіанті здійснення вихідний газ містить вихідний спирт i компоненти рециркуляції.
- Способом згідно з винаходом на стадії I) переважно одержують вуглеводневу фракцію з невеликою часткою олефінів. В одному варіанті здійснення масова частка олефінів в утвореній вуглеводневій суміші складає менше ніж 20 %, переважно менше ніж 10 %, особливо
- 40 переважно менше ніж 5 %, зокрема менше ніж 2 % від загальної маси утвореної вуглеводневої суміші.
- В одному варіанті V1 спосіб містить наступні стадії:
- а) каталітичне перетворення спирту на суміш продуктів, яка містить воду i вуглеводневу суміш з олефінів, n-парафінів, ізопарафінів, ароматичних вуглеводнів i нафтенів, у реакторі,
- 45 який містить каталізатор
- б) розділення одержаної на стадії а) суміші продуктів на
- рідку вуглеводневу фазу,
- водну фазу, яка містить неперетворений спирт i
- газову фазу, яка містить C₁-C₅-вуглеводні
- 50 в) виділення неперетвореного спирту з одержаної на стадії б) водної фази
- г) рециркуляція виділеного на стадії в) спирту як вихідної речовини для стадії а)
- д) поділ газової фази зі стадії б) на першу i другу частину i рециркуляція першої частини одержаної на стадії б) газової фази для стадії а)
- е) виділення C₃-C₅-вуглеводнів з другої частини газової фази зі стадії д)
- 55 ж) об'єднання одержаних на стадії д) C₃-C₅-вуглеводнів з одержаною на стадії б) рідкою вуглеводневою фазою;
- з) розділення одержаної на стадії ж) рідкої вуглеводневої фази на
- C₃-C₄-вуглеводневу фракцію i
- бензинову вуглеводневу фракцію (= фракцію C₅₊), яка містить дуролвмісну важку
- 60 ароматичну фракцію;

и) рециркуляція відокремленої на стадії з) C_3 - C_4 -фракції як вихідної речовини для стадії а)
 к) розділення одержаної на стадії з) бензинової вуглеводневої фракції на дуролвмісну важку ароматичну фракцію і стабільну бензинову фракцію.

Згідно з винаходом на стадії л) або на стадії а) варіанту способу V1 каталітичне перетворення вихідного спирту на суміш продуктів, яка містить воду і вуглеводневу суміш з олефінів, н-парафінів, ізопарафінів, ароматичних сполук і нафтенів, відбувається в реакторі, переважно ізотермічному реакторі.

В контексті винаходу термін "спирт" охоплює органічні сполуки R-OH, які містять щонайменше одну групу OH (гідроксильну групу), яка зв'язана з алкільним радикалом (R). Під поняттям "спирт" в контексті винаходу розуміють як один окремий спирт, так і суміш із декількох спиртів. Надалі, для кращого розуміння, застосовуваний спирт або суміш із декількох спиртів позначається як "вихідний спирт".

У вихідному спирті може міститися вода.

Каталітичне перетворення відбувається за декілька стадій реакції. Зі спирту утворюється простий ефір, з якого надалі утворюються олефіни. Потім, у наступних реакціях утворюються різні вуглеводні, що складаються з олефінів, н-парафінів, ізопарафінів, ароматичних сполук і нафтенів. При неповному перетворенні окрім вихідного спирту у продукті також містяться проміжні продукти реакції, такі як прості ефіри і нижчі олефіни (етилен, пропілен, бутілен).

Прості ефіри в контексті винаходу являють собою органічні сполуки, які містять простоефірну групу R-O-R – атом кисню (O), що заміщений алкільними радикалами (R). Прості ефіри утворюються зі спиртів, переважно на кислотному каталізаторі, шляхом їх дегідратації (відщеплення води). Залежно від використовуваного спирту в якості проміжних продуктів утворюються різні прості ефіри. Диметилловий ефір утворюється з метанолу, діетилловий ефір з етанолу та дипропіловий ефір з пропанолу.

Спирт доцільно і переважно вибирають зі сполук, що містять щонайменше одну групу OH, яка зв'язана з алкільним радикалом із 1-3 атоми вуглецю. Алкільний радикал може бути як розгалуженим, так і нерозгалуженим.

Переважно спирт вибирають із метанолу, етанолу, ізопропілового спирту (2-пропанолу), н-пропанолу (1-пропанолу), особливо переважно спирт є метанолом.

Вихідний спирт спочатку може бути синтезований відповідно до рівня техніки. Переважно, вода, що міститься в продукті реакції (наприклад, у сирому метанолі), не повинна відокремлюватися у спосіб згідно винаходу перед тим, як її подавати в реактор, але може бути подана у процес разом зі спиртом. Таким чином, може бути вигідно збережена стадія дистиляції.

Як правило, вихідний спирт являє собою суміш спирту і води з вмістом води менше ніж 20 % від загальної маси вихідного спирту. В одному варіанті здійснення вихідний спирт має вміст води від 1 до 20 мас. %, в перерахунку на загальну масу суміші спирту і води. В одному варіанті здійснення вихідний спирт має вміст води менше ніж 20 мас. %, вимірний від загальної маси спиртово-водної суміші, переважно менше 15 мас. %, особливо переважно менше 10 мас. %.

На стадії а) варіанту V1 вигідно генерувати вуглеводневу суміш з масовою часткою олефінів менше ніж 20 % від загальної маси утвореної вуглеводневої суміші.

Наявність високого вмісту води (у вигляді водяної пари) в реакторі, з одного боку, сприяло б утворенню нижчих олефінів, а з іншого - зменшувало б утворення важких вуглеводнів.

Крім того, наявність води також призводить до певного скорочення терміну служби каталізатора шляхом дезактивації (частково незворотної) активних кислотних центрів.

Таким чином, контроль вмісту води у вихідному газі в реакторі не є несуттєвим, і низький вміст води у вихідному спирті менше 20 % є вигідним не тільки для утвореного продукту, але й має економічну вигоду.

Отже, переважно частка олефінів у кінцевому продукті також є нижчою. Бензин з низьким вмістом олефінів характеризується дуже високою стійкістю до зберігання. Зокрема октанове число бензину залишається постійним протягом тривалого часу.

В одному варіанті здійснення спирт одержують із відтворювальної сировини, з якої може бути вироблений стійкий, CO_2 -нейтральний бензин.

Для каталітичної взаємодії спирт, наприклад, метанол, подають у реакційну зону в реакторі, який містить каталізатор, і там піддають повному або неповному перетворенню.

В одному варіанті здійснення подачу здійснюють під тиском від 5 до 15 бар.

У варіанті здійснення для виробництва бензинового продукту з низьким вмістом ароматичних сполук температури на вході в реактор становлять від 300 до 350 °C.

В одному варіанті здійснення для виробництва бензинового продукту з низьким вмістом ароматичних сполук температури на вході в реактор становлять від 350 до 460 °C.

Зазвичай як каталітично активний компонент каталізатор містить цеоліти. В одному варіанті здійснення каталізатор містить цеоліти ZSM-5. В одному варіанті здійснення застосовують каталізатор ZSM-5 із співвідношенням SiO_2 до Al_2O_3 цеоліту щонайменше у 30:1, переважно вище.

Реакція метанолу до одержання вуглеводнів на каталізаторі, що містить цеоліт, є високоекзотермічною. Температура реакції має дуже великий вплив на швидкість реакції, а отже, на склад продукту реакції та селективність процесу. Якщо температури занадто сильно підвищуються внаслідок екзотермічної реакції, то це може призвести до швидкої дезактивації активних центрів каталізатора, що негативно впливає на час реакції між регенераціями та терміном служби каталізатора.

Необхідною умовою для цілеспрямованого керування процесом (з точки зору складу продукту реакції та селективності основного продукту) і економічного ведення процесу (термін служби каталізатора, частота регенерації, навантаження на каталізатор) є контроль над екзотермічним характером реакції шляхом внутрішнього охолодження шару каталізатора.

Після наповнення реактора свіжим каталізатором або після регенерації каталізатора на початку способу весь вихідний спирт потрапляє на перший шар каталізатора і вступає у реакцію, що призводить до різкого підвищення температури в цій області й послаблення активних центрів через їх часткове дезактивацію. Підвищення температури в наступних секціях каталізатора поступово знижується, оскільки залишається все менше використовуваного спирту, а кількість перетвореного, отже, поступово зменшується.

Наступного разу, коли подають спирт, температура в першій секції каталізатора вже не підвищується настільки сильно, оскільки активність цієї секції каталізатора була послаблена вже високими температурами. Таким чином, температурний фронт переміщується далі в наступний, ще більш активний шар каталізатора.

Ефективне відведення тепла реакції є надзвичайно важливим.

В одному варіанті здійснення способу для виробництва продукту з низьким вмістом ароматичних сполук, різниця температур у шарі каталізатора в області температурного фронту становить макс. 40 K на початку періоду реакції до макс. 20 K в кінці періоду реакції.

В одному варіанті здійснення для одержання багатого на ароматичні сполуки продукту температура в шарі каталізатора, залежно від ступеня дезактивації каталізатора, становить від 300 до 370 °C.

У варіанті здійснення способу одержання багатого на ароматичні сполуки продукту різниця температур у шарі каталізатора в області температурного фронту становить макс. 70 K на початку періоду реакції до макс. 30 K в кінці періоду реакції.

В одному варіанті здійснення для одержання багатого на ароматичні сполуки продукту температура в шарі каталізатора, залежно від ступеня дезактивації каталізатора, становить від 350 до 490 °C.

Відведення тепла реакції з реакційної зони реактора здійснюють шляхом теплообміну.

В одному варіанті здійснення реактор містить внутрішні вбудовані пристрої у формі пластин, трубок та інших елементів для теплообміну, при цьому каталізатор знаходиться в елементах і охолоджувальному середовищі навколо елементів або навпаки. Потік реакційного газу може бути спрямований в осьовому напрямку (зверху вниз або знизу вгору) або в радіальному напрямку (від внутрішньої центральної трубки до зовнішньої) щоб уникнути надмірних втрат тиску.

Теплоносії розташовані в елементах теплообміну або також поза цими елементами. Як теплоносії приймають у розрахунок всі придатні середовища, які випаровуються або конденсуються в температурному діапазоні реакції та регенерації або зберігають агрегатний стан і відводять реакційне тепло шляхом конвекції.

Теплоносії для відведення реакційного тепла проходить через постійний контур. Він поглинає тепло з реакційної зони, витікає назовні (поза шару каталізатора), віддає його на другий теплоносії, переважно киплячу воду, або всередині реактора або поза реактором, в окремому теплообміннику і потім повертається знову в реакційну зону для поглинання тепла.

Охолодження теплоносія відбувається за межами реактора в теплообміннику, в якому переважно генерується насичена пара тиску у щонайменше 20 бар, особливо переважно щонайменше у 40 бар.

При цьому теплоносії також може бути проведений до реакційної зони у декількох зонах з кожного разу різною температурою. Тим самим досягають того, що в області високої температури реакції температуру теплоносія можна встановити нижчою, ніж в областях з більш низькою температурою реакції. Кількість зон теплоносія з кожного разу різною температурою обмежена вгору тільки економічністю реактора.

Як реактор також можна використовувати реактор, в якому тепло від реакції відводиться за принципом теплових труб. У цьому принципі теплоносії розташований всередині теплообмінних елементів, де він, поглинаючи тепло з реакційної системи, випаровується і віддає тепло на другий теплоносії (переважно киплячу воду), який переважно розташований у верхній частині реактора поза шаром каталізатора і охолоджує елементи теплообміну, конденсується знову. Конденсація та випаровування всередині теплообмінних елементів відбувається в закритій системі. Кипляча вода випаровується при поглинанні тепла від теплоносія. Утворювана при цьому насичена пара переважно має тиск щонайменше 20 бар, особливо переважно щонайменше 40 бар. У цьому типі реакторів реакційний газ може протікати від реактора або в осьовому напрямку (зверху вниз або знизу вгору) через шар каталізатора, або в радіальному напрямку, щоб уникнути надмірних втрат тиску (від внутрішньої центральної трубки до зовнішньої).

В одному варіанті здійснення реактор (R) являє собою ізотермічний трубчастий реактор.

Згідно з винаходом на стадії I) або а) у V1 відбувається перетворення спирту, наприклад, метанолу, на суміш продуктів, яка містить воду і вуглеводневу суміш, яка містить олефіни, н-парафіни, ізопарафіни, ароматичні сполуки і нафтени.

Переважаюча масова частка олефінів в утвореній суміші вуглеводнів складає менше ніж 20 %, переважно менше ніж 10 %, особливо переважно менше ніж 5 %, зокрема менше ніж 2 % від загальної маси утвореної вуглеводневої суміші.

В одному варіанті здійснення реакційну суміш згодом охолоджують до 45 °C, переважно до 35 °C в теплообмінниках, охолоджувачах повітря і охолоджувачах води. В одному варіанті здійснення охолодження відбувається за допомогою додаткового охолоджувача холодоагента до 5 °C.

Під час охолодження конденсуються вода, спирт та здатні до конденсування вуглеводні. На наступній стадії цю суміш продуктів розділяють на три фракції.

Згідно з винаходом на стадії II) або б) у V1 відбувається розділення одержаної на стадії I) або а) у V1 суміші продуктів на

- ріdkу вуглеводневу фазу,
- водну фазу, яка містить неперетворений спирт,

- і
- газову фазу, яка містить C₁-C₅- вуглеводні.

В одному варіанті здійснення розділення суміші продуктів відбувається у трифазному сепараторі (S).

Водна фаза зі стадії II) або б) у V1 містить спирти, які не перетворились під час реакції, наприклад, метанол.

Проміжні продукти, які не прореагували, після розділення на стадії II) або б) у V1 можуть міститися як в газовій фазі (наприклад, диметилловий ефір, діетилловий ефір, етилен), так і в ріdkій вуглеводневій фазі (наприклад, диметилловий ефір, діетилловий ефір, дипропіловий ефір, пропілен, бутілен).

В одному варіанті здійснення неперетворений спирт відокремлюють від водної фази. У варіанті V1 це стадія в).

В одному варіанті здійснення одержану на стадії II) або б) у V1 водну фазу у розділювальному пристрої розділюють на воду і неперетворений спирт, а неперетворений спирт повертають до стадії I) або а) у V1.

В одному варіанті здійснення розділення здійснюють у розділювальному пристрої K3. В одному варіанті здійснення розділювальний пристрій K3 представляє собою колону.

В одному варіанті здійснення розділення здійснюють при 2-3 бар. Розділювальний пристрій K3 оснащений охолоджувачем головного продукту і кип'ятильником. В одному варіанті здійснення температура верху колони становить від 70 до 90 °C, переважно 80 – 85 °C, а температура низу від 110 до 150 °C, переважно 120 – 130 °C.

В одному варіанті здійснення відокремлений спирт повертається у реактор як вихідний спирт. У варіанті V1 це стадія г).

Для цього, в одному варіанті здійснення він ріdkим, разом з вихідним спиртом, подається у газовий контур на стороні тиску компресора і разом з циркуляційним газом (тобто з одержаною на стадії II) або б) у V1 газовою фазою) в теплообмінниках шляхом охолодження гарячого продукту реакції нагрівається і при цьому випаровується у протитопі. Після остаточного нагрівання до реакційної температури суміш надходить у реактор у газоподібному вигляді.

Оскільки застосовуваний спирт переважно являє собою метанол, то цей контур також називають метанольним контуром.

Згідно з винаходом одержану на стадії II) або б) у V1 газову фазу повертають на стадію I)

або а) у V1.

В одному варіанті здійснення газова фаза зі стадії II) або б) у варіанті V1 містить легкі газоподібні вуглеводні, які не конденсуються при охолодженні продукту реакції. Вони являють собою як інертні компоненти, які більше не реагують в реакційній зоні реактора (такі як, наприклад, метан, етан, CO₂, азот), так і проміжні продукти реакції (такі як, наприклад, диметилловий ефір, етилен), які при повторному використанні в реакторі продовжують вступати в реакцію і перетворюються на потрібні бензинові вуглеводні.

В одному варіанті здійснення малу частку газової фази зі стадії II) виводять із газового контуру, щоб уникнути збагачення інертних компонентів у газовому контурі.

З позиції доцільності заданий розрахунковий тиск вихідного газу слід підтримувати на вході в реактор. Переважно налаштування тиску на вході в реактор можна регулювати шляхом регулювання виведення газу із газового контуру, коли тиск на вході в реактор зростає.

Основна частина циркуляційного газу повертається в реактор.

В одному варіанті здійснення одержану на стадії II) або б) у варіанті V1 газову фазу розділяють і першу частину (=основну частину) повертають в реактор R. Поділ відбувається шляхом відкриття клапана в газопроводі від трифазного сепаратора до розділювального пристрою K4, який відкривається під надлишковим тиском на вході в реактор. Інша, друга частина газової фази стікає до компресора, який стискає газ і подає його в реактор. У варіанті V1 це стадія д). В одному варіанті здійснення розділювальний пристрій K4 являє собою колону.

Основна частина газової фази (перша частина) передається назад за допомогою компресора як циркуляційний газ до входу в реактор (на стадію I) або а) у V1) і там призводить до розведення вихідної сировини. За допомогою компресора компенсуються втрати тиску в газовому циклі й можна встановити кількість циркуляційного газу (відповідно до заданого об'ємного потоку).

Інша частина газової фази (друга частина) виводиться з установки шляхом регулювання тиску на вході в реактор.

Другу частину газової фази відокремлюють на подальшій стадії. У варіанті V1 це стадія е).

В одному варіанті здійснення поділ газової фази не здійснюють і тому жоден потік циркуляційного газу (тобто частина газової фази зі стадії II) або б) у V1) не повертається в реактор. Вся газова фаза після розділення в трифазному сепараторі видаляється з установки. У цьому варіанті здійснення бажані температури в реакторі можна підтримувати виключно шляхом охолодження шару каталізатора всередині реактора, так що не потрібно розбавляти вихідні речовини циркуляційним газом.

В одному варіанті здійснення відбувається розділення другої частини газової фази в розділювальному пристрої K4, наприклад, в сепараційній газовій колоні. Відокремлення газової фази відбувається під тиском від 10 до 20 бар, переважно при 15 – 16 бар. Необхідно стиснути газ до цього тиску перед входом у розділювальний пристрій. Сепараційна газова колона оснащена охолоджувачем головного продукту. Температура верху становить від -30 до -10 °C, переважно від -20 °C до -25 °C.

При цьому відбувається відділення C₃-C₅-вуглеводнів.

Ці відділені C₃-C₅-вуглеводні на наступній стадії об'єднують з одержаною на стадії II) або б) у V1 рідкою вуглеводневою фазою. У варіанті V1 це стадія ж).

В одному варіанті здійснення від частини одержаної на стадії II) або б) у V1 газової фази у розділювальному пристрої відокремлюють C₃-C₅-вуглеводневу фракцію і поєднують її з одержаною на стадії II) рідкою вуглеводневою фазою.

В одному варіанті здійснення ця вуглеводнева фаза потім розділяється на стадії IV) на C₃-C₄-фракцію і бензинову вуглеводневу фракцію, що містить дуролвмісну важку ароматичну фракцію.

Одержана на стадії II) або б) у варіанті V1 рідка вуглеводнева фаза містить, залежно від умов реакції, більше або менше C₃- і C₄- вуглеводнів. Якщо перетворення метанолу є неповним, то проміжний продукт диметилловий ефір (ДМЕ) також є частиною продукту реакції. Частина ДМЕ міститься у рідкій вуглеводневій фазі. Головним чином сполуки C₅+ містяться в рідкій вуглеводневій фазі.

Вуглеводні C₃- і C₄- можуть являти собою парафіни, такі як пропан, бутан та ізо-бутан. За певних умов реакції, в яких вихідна речовина не вступає повністю у реакцію, також можуть виходити з реактора і міститися в рідкій вуглеводневій фазі олефінові проміжні продукти, такі як пропілен, бутілен, ізо-бутілен.

В одному варіанті здійснення одержану на стадії II) або б) у варіанті V1 рідку вуглеводневу фазу разом з одержаною C₃-C₅- фракцією подають у розділювальний пристрій K1.

На стадії IV) або з) у V1 відбувається розділення вуглеводнів C₃-C₅+ на

- C₃- і C₄-вуглеводневу фракцію і
 - бензинову вуглеводневу фракцію (= фракцію C₅₊), яка містить дуролвмісну важку ароматичну фракцію.

Важка ароматична фракція в контексті винаходу означає фракцію, яка містить високомолекулярні ароматичні вуглеводні. Вони являють собою ароматичні вуглеводневі сполуки, які містять від 9 до 11 атомів вуглецю. При цьому бензольне кільце може бути багаторазово метильованим.

В одному варіанті здійснення з рідкої вуглеводневої фази C₃-C₄- фракція відокремлюється як головний продукт в розділювальному пристрої K1, який може являти собою колону. Відокремлення в колоні відбувається під тиском від 10 до 20 бар, переважно від 13 до 17 бар. Колона оснащена охолоджувачем головного продукту і кип'ятильником. Температура верху становить від 10 до 90 °С, переважно 20 – 70 °С, а температура низу від 150 до 250 °С, переважно 180 – 225 °С. Параметри сильно залежать від складу суміші, яку потрібно розділити.

В одному варіанті здійснення головний продукт складається із парафінів, таких як пропан, бутан та ізо-бутан. Щонайменше одна частина цієї C₃-C₄-фракції з подібним складом може бути виведена як товарний продукт "зріджений газ (LPG)".

В одному варіанті здійснення C₃-C₄-фракція містить олефіни і/або диметилловий ефір і/або насичені C₃-C₄-вуглеводні.

В одному варіанті здійснення щонайменше одна частина відокремленої на стадії IV) вуглеводневої C₃-C₄-фракції повертається в контур на вході в реактор як вихідна речовина для стадії I) або а) у варіанті V1.

Відокремлена в розділювальному пристрої бензинова вуглеводнева фракція (фракція C₅₊) містить згідно з винаходом стабільну бензинову фракцію і дуролвмісну важку ароматичну фракцію, яка містить дурол, ізо-дурол та інші багаторазово метильовані ароматичні сполуки.

Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол) та ізо-дурол (1,2,3,5-тетраметилбензол) являють собою важкі метильовані ароматичні сполуки, які мають властивість застигати у температурному діапазоні використання бензину (температура навколишнього середовища, перед тим, як паливо потрапить у двигун). Так температура затвердівання дуролу становить 79,2 °С, а ізо-дуролу -20 °С. З цієї причини ці тетраметилбензоли не повинні міститися в бензині.

У способі згідно з винаходом їх відокремлюють, наприклад, шляхом дистиляції, від рідкої частини вуглеводневого продукту.

Бензинову вуглеводневу фракцію зі стадії IV) або з) у варіанті V1, що містить вуглеводні C₅₊, на стадії V) або к) у V1 розділяють далі на дуролвмісну важку ароматичну фракцію і стабільну бензинову фракцію.

В одному варіанті здійснення дуролвмісна важка ароматична фракція містить дурол, ізо-дурол і багаторазово метильовані ароматичні сполуки.

В одному варіанті здійснення розділення бензинової вуглеводневої фракції відбувається у розділювальному пристрої K2. Розділювальний пристрій K2 може являти собою колону, яка оснащена охолоджувачем головного продукту і кип'ятильником.

В одному варіанті здійснення відокремлення відбувається під тиском від 1 до 3 бар, переважно від 1,2 до 2,5 бар, при температурі верху від 50 до 90 °С, переважно 60-75 °С і при температурі низу у діапазоні від 200 до 260 °С, переважно 230 – 240 °С.

При цьому одержують фракцію стабільного бензину і важку ароматичну фракцію, яка містить дурол. Фракція стабільного бензину є бажаним бензиновим продуктом з високим октановим числом > 90 ОЧД, переважно >= 95 ОЧД.

В одному варіанті здійснення дурол кристалізується з важкої ароматичної фракції, яка містить дурол.

Для цього в одному варіанті здійснення важку ароматичну фракцію поміщають у кристалізатор KR1, в якому шляхом кристалізації приблизно при 79 – 80 °С відокремлюють викристалізований дурол.

В одному варіанті здійснення викристалізований дурол розчиняють у спирті і/або у бензинових вуглеводнях і разом з вихідними і рециркульованими спиртами повертають на вхід реактора.

В одному варіанті здійснення в реактор повертається не чистий дурол, а скоріше кубовий продукт розділювального пристрою K2 (важка дуролвмісна ароматична фракція) без розділення дуролу повністю або частково. У цьому випадку не потрібен ні кристалізатор KR1, ні пристрій V1 для розчинення дуролу.

В одному варіанті здійснення бензинову вуглеводневу фракцію зі стадії IV) або з) у варіанті V1 додатково відокремлюють у розділювальному пристрої K2. Якщо K2, наприклад, являє собою колону, то під тиском від 1,1 до 3 бар, переважно 1,2 до 2,5 бар, у верхній частині колони

при 30 – 50 °C відокремлюють ізо-пентан, у бічному погоні при 50 – 100 °C фракцію кипіння C₆ – C₇ – парафінових вуглеводнів і в іншому бічному погоні - фракцію стабільного бензину. Потім ізо-пентан і фракцію стабільного бензину змішують. Суміш відповідає бажаному продукту стабільного бензину. У нижній частині колони при температурі низу від 220 до 250 °C, переважно 230 – 240 °C, одержують дуролвмісну важку ароматичну фракцію.

В одному варіанті здійснення фракцію C₆-C₇-вуглеводнів або її частину повертають у реактор на стадію I) або а) у V1.

Переважно спосіб згідно з винаходом відрізняється тим, що завдяки поєднанню декількох циклів речовин до/з реактора під час синтезу вуглеводнів можна встановлювати змінні умови реакції в широкому діапазоні.

Особливою ознакою способу є висока гнучкість складу продукту за рахунок зміни параметрів процесу. Цей спосіб покликаний уможливити відповідність спеціальним вимогам щодо складу бензину. Таким чином, можна виробляти бензин або бензинову суміш такого складу, який відповідає економічним та еколого-політичним вимогам. Зокрема, спосіб дозволяє одержувати бензин з обмеженими викидами відпрацьованих газів та зі зниженими викидами CO₂, а також зниженим потенціалом утворення частинок. При необхідності може бути вироблена бензинова суміш з високим октановим числом, яка характеризується високою часткою високооктанових ізопарафінових і/або ароматичних компонентів.

Для двигунів великої потужності потрібен бензин з дуже високим октановим числом (ОЧД 98 і вище). Дуже високих октанових чисел вже неможливо досягти просто завдяки високому вмісту ізопарафінів у бензині. Крім ізопарафінів, для цього у бензині необхідна певна частка високооктанових ароматичних сполук. Ароматичні сполуки можуть досягати октанових чисел прибіл. від 120 до 150 ОЧД (наприклад, толуол - ОЧД 124; п-ксилол - ОЧД 146).

Внаслідок більшого вмісту ароматичних сполук, бензин преміум класу не може досягти екологічно вигідного високого співвідношення Н:С, але тим не менше має дуже хороші властивості горючості завдяки високому октановому числу, що зменшує витрату палива. Незважаючи на більш високий вміст вуглецю, цей бензин також може сприяти зменшенню викидів CO₂, шляхом його вироблення у процесі PtL ("power to liquid") і якщо можливо, із сировини, яка має походження із "поновлюваних" (біомаса для одержання CO₂) або "регенеративних" (вода для вироблення водню) джерел або з промислових відхідних газів (CO₂ або CO₂ і H₂).

Переважно запропонований у винаході спосіб і установка згідно з винаходом можуть бути інтегровані не тільки у процес PtL, але їх також можна поєднувати зі звичайними процесами одержання синтез-газу з исконого джерела (наприклад, із природного газу) і подальшого синтезу метанолу із синтез-газу.

У способі згідно з винаходом переважно стабілізований сирий метанол може бути використаний як вихідна речовина без необхідності додаткової обробки сирого метанолу шляхом дорогого відділення води, що міститься в ньому, а також інших спиртів та оксигенатів.

Одержуваний згідно з винаходом бензин можна застосовувати не тільки безпосередньо в двигуні, але і як змішаний бензин на нафтопереробних заводах для домішки у бензиновий пул. Як змішаний бензин, він служить, з одного боку, для збільшення октанового числа, а з іншого - для зменшення викидів в еквіваленті CO₂ бензину на НПЗ.

При використанні бензину з високим вмістом ізопарафінів і низьким вмістом ароматичних вуглеводнів у вигляді змішаного бензину, частка вуглецю в змішаному готовому бензині зменшується і таким чином вміст CO₂ у відпрацьованих газах та потенціал утворення частинок під час горіння.

Спосіб згідно з винаходом може бути переважно використаний для одержання бензинів зі змінним складом шляхом адаптації параметрів технологічного процесу.

Переважно у способі згідно з винаходом параметри технологічного процесу, такі як навантаження на каталізатор, температура, ступінь перетворення і рециркуляція певних проміжних продуктів можна цілеспрямовано налаштувати так, щоб одержувати бензин з високим вмістом ізопарафінів/низьким вмістом ароматичних сполук або з високим вмістом ароматичних сполук.

Нижче описані два варіанти для крайніх випадків "високий вміст ізопарафінів та низький вміст ароматичних сполук у бензині" і "високий вміст ароматичних сполук у бензині".

В контексті винаходу бензин з високим вмістом ізопарафінів і низьким вмістом ароматичних вуглеводнів (бідний на ароматичні сполуки) містить 50 – 65 мас. % ізопарафінів і 20 – 35 мас. % ароматичних сполук. Бензин з високим вмістом ароматичних вуглеводнів (багатий на ароматичні сполуки) містить 35 – 70 мас. % ароматичних сполук і 25 – 45 мас. % ізопарафінів.

В одному варіанті здійснення бензин з високим вмістом ізопарафінів і низьким вмістом

ароматичних вуглеводнів (бідний на ароматичні вуглеводні) містить 50 – 60 мас. % ізопарафінів і 25 – 35 мас. % ароматичних вуглеводнів. Бензин з високим вмістом ароматичних вуглеводнів (багатий на ароматичні вуглеводні) містить 40 – 60 мас. % ароматичних вуглеводнів і 25 – 45 мас. % ізопарафінів.

5 Мас. % означає масову частку від загальної маси у %.

Однак за допомогою процесу відповідно до винаходу надалі також можливо одержувати бензин зі складами, які охоплюють діапазони між обома крайніми випадками.

Параметри технологічного процесу, які можна встановити індивідуально, являють собою, наприклад, навантаження на каталізатор, час контакту з каталізатором, температура реакції, швидкість потоку, загальний тиск в реакторі й парціальний тиск окремих компонентів.

10 Навантаження на каталізатор задається через параметр об'ємної швидкості (LHSV – годинна об'ємна швидкість рідини). Це обумовлено коефіцієнтом об'ємного потоку рідини використовуюваного спирту та об'ємом каталізатора.

У способі згідно з винаходом LHSV визначають як кількість рідкого спирту (при кімнатній температурі та нормальному тиску), у перерахунку на 1 м³ каталізатора, у м³_{спирт/год.} м³_{кат.}

15 Навантаження на каталізатор вказує на кількість чистого вихідного спирту (без води) на годину та об'єм каталізатора.

Відповідно до описаного вище реакційного механізму описаної вище реакції МТН при перетворенні метанолу спочатку утворюються ДМЕ і олефіни. Ці перші стадії реакції відбуваються доволі повільно, у той час як подальші стадії реакції олефінів з метанолом до одержання подальших олефінів або фрагментів CH₂ і наступні реакції є дуже швидкими реакціями.

Виробництво бензину з високим вмістом ізопарафінів/низьким вмістом ароматичних вуглеводнів (бідний на ароматичні вуглеводні, багатий на ізопарафіни бензин)

25 Вирішальним фактором для утворення високої частки ізопарафінів у суміші продуктів спочатку є неповне перетворення вихідних речовин, наприклад, метанолу. Подальше пояснення представлено у прикладі використання метанолу.

Високе навантаження на каталізатор метанолом призводить до незавершеної реакції або лише до часткового перетворення метанолу, який подають у реактор. З реактора виходять 30 неперетворений метанол, а також проміжні продукти, такі як диметилловий ефір і олефіни. Зі збільшенням навантаження вміст ароматичних вуглеводнів у продукті знижується. Рециркуляція C₃–C₄ – фракції, яка містить олефіни, сприяє утворенню ізопарафінів під час реакції.

В одному варіанті здійснення навантаження спиртом (наприклад, навантаження метанолом) на каталізатор для виробництва багатого на ізопарафіни бензину становить між 2 і 5 м³_{MeOH/год.} м³_{кат.}, переважно між 2,5 і 4 м³_{MeOH/год.} м³_{кат.}, у перерахунку на загальний об'єм каталізатора в реакторі.

Високе навантаження на каталізатор метанолом викликає збільшення частки олефінових вуглеводнів у продукті реакції.

40 На склад продукту також впливає час контакту вихідних речовин у шарі каталізатора. Переважно у способі згідно з винаходом час контакту у шарі каталізатора в напрямку потоку реакційного газу може бути адаптований до вимог описаних часткових стадій реакції МТН.

В одному варіанті здійснення регулювання навантаження і час контакту каталізатора відбувається шляхом зміни поперечного перерізу потоку рідини за допомогою конструктивних заходів, наприклад, шляхом зміни діаметра труб каталізатора. Збільшення поперечного перерізу потоку рідини у шарі каталізатора викликає збільшення часу контакту і зменшення навантаження на каталізатор. Внаслідок звуження поперечного перерізу потоку викликається протилежний ефект.

В одному варіанті здійснення для виробництва багатого на ізопарафіни бензину каталізатор частково розводять з інертним матеріалом. Шляхом додавання інертного матеріалу відбувається цілеспрямований вплив на об'єм каталізатора. При розведенні каталізатора неактивною речовиною об'єм каталізатора у відповідній секції реактора зменшується, але умови потоку залишаються тими ж самими (за умови, що інертний матеріал має таку ж форму частинок, як і каталізатор, і що об'єм пустот відповідає засипанню каталізатора без інертного матеріалу). Час контакту зменшується, а навантаження на каталізатор підвищується. В одному 50 варіанті здійснення при використанні цеолітів як каталізаторів як інертний матеріал застосовують матеріали оксиду алюмінію (кераміку).

У зоні введення метанолу в шар каталізатора відбуваються повільні реакції дегідратації з утворенням диметилового ефіру і води, а також утворенням олефінів або фрагментів CH₂ з оксигенатів метанолу і ДМЕ.

60 Для виробництва бензину з високим вмістом ізопарафінів у першій секції шару каталізатора

в напрямку потоку встановлюють навантаження і час контакту, які забезпечують неповне перетворення метанолу на ДМЕ.

У наступній секції шару каталізатора в напрямку потоку потрібні дуже короткий час контакту і дуже великі навантаження на каталізатор, щоб забезпечити припинення реакції МТН при утворенні олефінів.

Тільки в останній, нижній секції шару каталізатора повинні встановлюватися більш тривалий час контакту і менші навантаження на каталізатор, щоб внаслідок цього утворилися бажані бензинові вуглеводні з низьким вмістом ароматичних сполук.

При цьому переважно, якщо в цій секції навантаження є настільки великим, що проміжні продукти не можуть реагувати далі до одержання кінцевих продуктів і в продукті реакції не містяться ще не перетворені компоненти – такі як метанол, ДМЕ і олефіни.

В одному варіанті здійснення відбувається рециркуляція виділеної на стадії IV) або з) у варіанті V1 C₃-C₄-фракції до входу в реактор як вихідної речовини для стадії I) або а) у варіанті V1. Таким чином стимулюється утворення ізопарафінів. Разом з цим при попаданні в шар каталізатора олефінові вуглеводні або утворювані з них фрагменти CH₂ можуть негайно вступати в реакцію зі спиртом, наприклад, метанолом, і відповідно призводити до прискорення реакції МТН (метанол до вуглеводнів). У подальшому ході реакції фрагменти CH₂ метилують інші утворені вуглеводні – такі як n-парафіни, нафтени і ароматичні сполуки. Оскільки утворення ароматичних сполук гальмується в описаних вище реакційних умовах, то ізопарафіни утворюються в основному шляхом приєднання метильних груп до утворюваних n-парафінів.

В одному варіанті здійснення для підвищення ступеню розгалуження ізопарафінів в останній секції шару каталізатора, наприклад, в нижній третині, використовують модифікований цеолітний каталізатор типу ZSM-5 з активним компонентом для активації реакцій ізомеризації, таким як наприклад, металевий компонент, наприклад, нікель.

Склад продукту переважно можна регулювати шляхом зміни ступеню перетворення оксигенатів, наприклад, метанолу.

Ступінь перетворення, наприклад, метанолу, як уже було описано вище, регулюється температурою реакції та навантаженням на каталізатор. Завдяки високому навантаженню (велика кількість метанолу на об'єм каталізатора > 3 год.⁻¹) на каталізатор використовуваним метанолом і при низьких температурах реакції (300 – 350 °C) можна досягти того, що не весь поданий на каталізатор метанол перетворюється і рівним чином утворені в реакції бензинові вуглеводні тільки частково продовжують вступати в реакцію до утворення кінцевого продукту ароматичних сполук.

Поряд із неперетвореним метанолом проміжний продукт диметилловий ефір, який утворюється внаслідок дегідратації метанолу, в цих умовах також продовжує вступати в реакцію тільки неповністю до одержання вуглеводнів.

В одному варіанті здійснення ступінь перетворення метанолу для виробництва багатого на ізопарафіни бензину становить між 70 і 90 %, переважно між 70 і 80 %.

Іншим параметром технологічного процесу для встановлення складу продукту є парціальний тиск метанолу.

Парціальний тиск метанолу описує частку метанолу в загальній кількості подачі в реактор. Він визначається як частка метанолу з вихідного газу, помножена на загальний тиск на вході в реактор. Парціальний тиск метанолу відображає ступінь розведення метанолу інертними компонентами і впливає на ступінь перетворення метанолу. Низькі парціальні тиски метанолу вказують на високе розведення едукту, ступінь перетворення метанолу збільшується зі ступенем розведення едукту.

Завдяки рециркуляції певних компонентів (наприклад: циркуляційний газ - C₁-C₄-вуглеводні, а також ДМЕ) або поверненню C₃/C₄- компонентів зрідженого газу встановлюється визначений об'ємний потік через шар каталізатора, внаслідок чого, залежно від поперечного перерізу потоку шару каталізатора і параметрів тиску і температури, встановлюється певна швидкість потоку реакційного газу в реакторі.

Для хорошої передачі тепла з реакційної зони до теплоносія необхідна висока швидкість потоку реакційної суміші через шар каталізатора. Занадто низькі швидкості потоку зумовлюють низький коефіцієнт передачі тепла зі сторони газу. Надмірно високі швидкості потоку викликають великі втрати тиску через шар каталізатора, зокрема, якщо шлях потоку через шар каталізатора має довжину у декілька метрів.

Тому слід використовувати середній діапазон швидкості потоку, який забезпечує як хорошу передачу тепла, так і низькі втрати тиску.

В одному варіанті здійснення швидкість потоку реакційної суміші становить від 0,8 до 3,0 м/с, переважно від 1,5 до 2,5 м/с.

В одному варіанті здійснення для виробництва багатого на ізопарафіни бензину молярна частка спирту, наприклад, метанолу в загальній кількості вихідного газу на вході в реактор становить від 25 до 50 моль. %, переважно 25 до 40 моль. %, причому вихідний газ містить у собі вихідний спирт і рециркуляційні компоненти.

5 В одному варіанті здійснення під поняттям "рециркуляційні компоненти" слід розуміти вуглеводневі фракції, які в окремих стадіях способу позначені як "повернені на стадію I)».

Рециркуляційні компоненти містять щонайменше одержану на стадії II) газову фазу (циркуляційний газ).

10 В одному варіанті здійснення рециркуляційні компоненти додатково містять виділену на стадії IV) C₃-C₄-фракцію.

У додатковому варіанті здійснення рециркуляційні компоненти додатково містять спирт, який був виділений з одержаної на стадії II) водної фази.

У додатковому варіанті здійснення рециркуляційні компоненти також переважно містять виділену на стадії IV) C₃-C₄-фракцію.

15 Ці варіанти здійснення можна поєднувати один з іншим довільним чином.

Для виробництва бензину з високим вмістом ароматичних сполук рециркуляційні компоненти також переважно містять виділену на стадії IV) C₆-C₇-вуглеводневу фракцію.

20 Для виробництва багатого на ізопарафіни бензину рециркуляційні компоненти також переважно містять частину одержаної на стадії V) важкої дуролвмісної фракції ароматичних сполук.

Для виробництва бензину з низьким вмістом ароматичних сполук і високим вмістом ізопарафінів температура реакції у шарі каталізатора повинна бути якомога нижчою, однак вище за температуру ініціації реакції.

25 Необхідно уникати високого підвищення температури реакції через екзотермічний характер реакції. Зокрема, в зоні, де метанол потрапляє в шар каталізатора, слід уникати високих температурних підйомів, що може бути досягнуто шляхом розведення каталізатора інертним матеріалом.

В одному варіанті здійснення для виробництва багатого на ізопарафіни бензину каталізатор частково розбавляють інертним матеріалом.

30 В одному варіанті здійснення першу секцію каталізатора, на яку на початку реакційної фази надходить найбільша кількість вихідного спирту (прибл. від 1/5 до 1/6 шару), розводять з інертним матеріалом у масовій частці від 5 до 30 %, особливо переважно від 10 до 25 %, в перерахунку на загальну масу каталізатора та інертного матеріалу, з метою уникнення високих підвищення температури.

35 В одному варіанті здійснення як інертний матеріал використовують матеріали з оксиду алюмінію (кераміку).

В одному варіанті здійснення температури реакції для виробництва бідного на ароматичні сполуки та багатого на ізопарафіни бензину становить між 300 і 370 °C, переважно між 300 і 350 °C.

40 В одному варіанті здійснення загальний тиск у реакторі для виробництва бідного на ароматичні сполуки і багатого на ізопарафіни бензину становить < 15 бар, переважно < 11 бар, особливо переважно < 10 бар.

В одному варіанті здійснення дурол викристалізовується з дуролвмісної важкої ароматичної фракції.

45 Для цього в одному варіанті здійснення важку ароматичну фракцію подають у кристалізатор KR1, у якому шляхом кристалізації при прибл. 79 – 80 °C виділяють викристалізований дурол.

50 В одному варіанті здійснення для виробництва бідного на ароматичні вуглеводні та багатого на ізопарафіни бензину викристалізований дурол розчиняється у вихідному спирті або у рециркульованому спирті з розділювального пристрою K3 і/або в бензинових вуглеводнях, наприклад, фракції стабільного бензину зі стадії V). Потім розчин дуролу повертається на стадію I) або а) у варіанті V1 в реактор у контурі.

В одному варіанті здійснення для виробництва багатого на ізопарафіни бензину частину одержаної на стадії V) важкої дуролвмісної фракції ароматичних сполук повертають на стадію I).

55 Таким чином можна впливати на ароматизаційну активність каталізатора. Завдяки рециркуляції дуролу до реактора можна зменшити утворення інших ароматичних сполук, так що цей спосіб можна використовувати для виробництва бідного на ароматичні вуглеводні бензину. Додатковими позитивними ефектами є підвищення часу проміжної регенерації або зменшення частоти необхідних регенерацій каталізатора і зменшення старіння каталізатора, а також збільшення терміну його служби.

60

В одному варіанті здійснення для виробництва бензинового продукту з високим вмістом ізопарафіну і низьким вмістом ароматичних сполук додатково подають водень у метанольний контур і/або в реактор.

Водень служить для насичення бідних на водень олефінових і ароматичних компонентів і їх перетворення на н- та ізопарафіни і нафтени, й уникнення або зменшення утворення коксу на поверхні каталізатора. Зменшене коксоутворення збільшує час проміжної регенерації і загальний термін експлуатації каталізатора.

Додавання водню дозволяє збільшити вміст ізопарафінів у реакційному продукті. Завдяки збільшенню вмісту ізопарафінів/зменшенню вмісту ароматичних сполук підвищується співвідношення Н/С продукту, так що від певного співвідношення ізопарафінів до ароматичних сполук у продукті стехіометрично необхідна кількість водню є більшою, ніж наявна у вихідному спирті.

Виходячи з метанолу як переважної вихідної речовини, шляхом додавання водню можна досягти максимального вмісту ізопарафінів у бензині у 75 мас. % (масовий відсоток = масова частка від загальної маси в %) з вмістом ароматичних сполук у бензині прибіл. 11 мас. %. Необхідна кількість водню складає прибіл. від 1 до 5 мас. %, переважно від 1 до 2 мас. %, в перерахунку на перетворюваний спирт, наприклад метанол.

Мінімальний тиск подачі водню повинен бути вищим за тиск в системі у газовому контурі.

В одному варіанті здійснення водень подається з тиском від 8 до 15 бар, переважно від 9 до 12 бар, особливо переважно 10 бар.

В одному варіанті здійснення для зменшення утворення ароматичних сполук, і/або для виробництва багатого на ізопарафіни бензину, зокрема на початку реакційного циклу, частину дуролвмісної важкої ароматичної фракції, наприклад, зі стадії к) у варіанті V1 без відокремлення дуролу, повертають до реактора на стадії l) або а) у V1. Цей спосіб сприяє накопиченню вуглецевого пулу на поверхні активного каталізатора, завдяки чому його активність послаблюється і утворюється менше ароматичних сполук. Старіння каталізатора зменшується, а термін його служби збільшується.

Виробництво бензину з високим вмістом ароматичних вуглеводнів (багатого на ароматичні сполуки)

Для виробництва бензину з високим вмістом ароматичних сполук параметри технологічного процесу повинні бути відрегульовані відповідним чином.

При цьому важливо, щоб на початку реакції вихідні речовини вступили у взаємодію максимально повністю.

При низькому навантаженні на каталізатор метанолом/ДМЕ вихідна речовина може бути піддана повному перетворенню. Проміжні продукти, такі як диметиловий ефір і олефіни, перетворюються на продукти розпаду, такі як парафіни і ароматичні сполуки.

Також для одержання багатих на ароматичні сполуки бензинів важливим є відокремлення оксигенатів, які не вступили у реакцію, таких як, наприклад метанол, з води.

Зокрема, при зміні між фазою реакції та регенерації неперетворений метанол повинен бути відокремлений від реакційної води.

Періодичне проведення регенерації каталізатора необхідне через те, що каталізатор, який переважно складається з цеолітів, втрачає активність в ході реакційної фази через відкладення коксу на поверхні активних центрів, що може бути компенсовано поступовим підвищенням температури в реакторі (завдяки чому підвищується швидкість реакції). Таким чином, ступінь перетворення вихідного матеріалу може підтримуватися постійною до певної міри.

Однак від певного ступеня дезактивації зменшується перетворення, а активність каталізатора може бути відновлена лише спалюванням коксу з поверхні каталізатора (= регенерація). Тому фази реакції та регенерації періодично чергуються протягом усього часу використання каталізатора.

В одному варіанті здійснення тривалість реакційної фази становить від 3 до 5 тижнів, тривалість фази регенерації становить від 3 до 10 днів, переважно 1 тиждень.

У початковій фазі реакційного режиму або при переході від реакційного режиму до режиму регенерації перетворення вихідного спирту є неповним, і в одному варіанті здійснення неперетворений спирт відокремлюється від води за допомогою розділювального пристрою КЗ і в контурі повертається до реактора. Тим самим з одного боку досягають високої селективності продукту, а з іншого - вода очищується до залишкового вмісту спирту.

Переважає утворення ароматичних сполук із проміжних продуктів промотується за рахунок високої активності каталізатора. Температура реакції є визначальною для високої активності. Для виробництва багатого на ароматичні сполуки бензину необхідно встановлювати високі реакційні температури.

В одному варіанті здійснення температура реакції для виробництва бензину з високим вмістом ароматичних сполук становить між 350 і 490 °С.

Температури реакції обмежуються в бік підвищення, щоб уникнути незворотної дезактивації каталізатора.

5 Висока температура реакції може бути досягнута шляхом встановлення високої температури вихідного газу на вході в реактор і відповідно більш високої температури середовища теплоносія на вході в реактор і за рахунок відмови або обмеженого використання інертного матеріалу для розведення каталізатора.

10 В одному варіанті здійснення лише у вхідній секції спирту (висота шару каталізатора прибіл. від 20 до 100 мм) каталізатор змішують з 5 – 30 % інертним матеріалом, переважно 10 – 25 %. Це призводить до уникнення дезактивації каталізатора через надмірно високі температури, тому що в цій секції кількість перетвореного спирту є найбільшою.

15 Рециркуляція зрідженого газу (головним чином С₃-С₄-парафінових вуглеводнів) на стадії і) до реактора в цьому режимі реакції має на меті додаткове розведення вихідної речовини, щоб уникнути надмірно високих температур реакції і зумовленої внаслідок цього швидкої дезактивації каталізатора.

20 Як уже було описано вище, в одному варіанті здійснення відбувається додаткове виділення С₆-С₇-вуглеводневої фракції, яка містить С₆-С₇-парафіни, з бензинової вуглеводневої фракції і її рециркуляція до реактора на стадію І) або а) у V1. В одному варіанті здійснення виділення здійснюють через бічний погон розділювального пристрою K2.

С₆-С₇-Парафінові вуглеводні, які містяться в ній, при описаних нижче реакційних умовах можуть частково перетворюватися на ароматичні сполуки.

25 В одному варіанті здійснення ступінь перетворення спирту для виробництва бензину з високим вмістом ароматичних вуглеводнів становить між 95 і 100 %, переважно між 98 і 100 %. Ступінь перетворення оксигенату, наприклад, вихідного спирту на вході в реактор, регулюється температурою реакції. Майже повний ступінь перетворення оксигенату регулюється високою температурою реактора. При високому ступені перетворення і низькому навантаженні на каталізатор проміжні продукти значною мірою реагують до одержання ароматичних вуглеводнів.

30 В одному варіанті здійснення, навантаження на каталізатор вихідним спиртом (наприклад, вихідним метанолом) для виробництва багатого на ароматичні сполуки бензину є низьким: переважно LHSV становить = 0,2 до 2,0 м³_{MeOH}/год. м³_{кат.}, особливо переважно LHSV=0,5 до 1,5 м³_{MeOH}/год. м³_{кат.}, у перерахунку на загальний об'єм каталізатора, який міститься в реакторі.

35 В одному варіанті здійснення для виробництва багатого на ароматичні сполуки бензину, молярна частка спирту, наприклад, метанолу, від вихідного газу на вході в реактор складає від 40 до 90 моль. %, переважно від 50 до 90 моль. %, причому вихідний газ містить вихідний спирт і компоненти рециркуляції. Розведення спирту інертним газом відповідно є низьким, що погіршує передачу тепла з реакційної зони до теплоносія. Це призводить до підвищень температур реакції, які сприяють утворенню ароматичних сполук.

40 В одному варіанті здійснення вихідний спирт, що подають у реактор є нерозведеним, тобто, він не змішується з вуглеводневими газами. Це означає, що в реактор не повертається циркуляційний газ, і у цьому способі газовий контур відсутній. У цьому варіанті здійснення газова фаза на виході із сепаратора, після відокремлення С₃-С₅-вуглеводнів, служить як паливний газ.

45 При повному перетворенні оксигенатів (наприклад, вихідного метанолу і утвореного проміжного продукту ДМЕ) і встановлення згаданих умов (низьке навантаження на каталізатор, висока температура реакції) в реакційному продукті будуть відсутні або міститися тільки невелика кількість олефінових вуглеводнів.

Установка:

50 Об'єктом винаходу також є установка для синтезу синтетичного бензину (Фіг. 2а технологічна блок-схема – установка для виробництва бензину з вихідного спирту з рециркуляцією циркуляційного газу), яка містить наступні компоненти:

I. реактор (R) для каталітичного перетворення спиртів на суміш продуктів, яка містить вуглеводневу суміш і воду,

55 II. трифазний сепаратор (S) для розділення одержаної в реакторі (R) суміші продуктів на рідку вуглеводневу фазу, водну фазу, яка містить неперетворений спирт, і газову фазу,

III. перший розділювальний пристрій (K1), придатний для розділення рідкої вуглеводневої фази, яка містить вуглеводні з 3-11 атомами вуглецю, на С₃-С₄-фракцію і фракцію С₅+,

60 IV. другий розділювальний пристрій (K2), придатний для розділення вуглеводневої фази, яка містить вуглеводні з 5-11 атомами вуглецю, на дуролвмісну важку ароматичну фракцію, і стабільну бензинову фракцію,

V. з'єднувальний трубопровід (VL1) від реактора R до трифазного сепаратора S для транспортування продукту реакції, що містить C₁-C₁₁-вуглеводні, воду і спирт,

VI. з'єднувальний трубопровід (VL3) від трифазного сепаратора (S) до першого розділювального пристрою (K1), придатного для транспортування рідкої вуглеводневої фази, що містить вуглеводні з 3-11 атомами вуглецю,

VII. з'єднувальний трубопровід (VL5) від першого розділювального пристрою (K1) до другого розділювального пристрою (K2), придатного для транспортування вуглеводневої фракції C₅₊,

VIII. трубопровід рециркуляції (RL1) від трифазного сепаратора (S) до реактора (R) для рециркуляції виділеної у трифазному сепараторі (S) газової фази.

В одному варіанті (Фіг. 1a, 2b) установка містить наступні компоненти:

а реактор (R) для каталітичного перетворення спиртів на суміш продуктів, яка містить вуглеводневу суміш і воду,

б трифазний сепаратор (S) для розділення суміші продуктів, яка міститься в реакторі (R) на рідку вуглеводневу фазу, водну фазу, що містить неперетворений спирт, і газову фазу,

в перший розділювальний пристрій (K1), який придатний розділяти рідку вуглеводневу фазу, що містить вуглеводні з 3-11 атомами вуглецю, на C₃-C₄-фракцію і фракцію C₅₊,

г другий розділювальний пристрій (K2), який придатний розділяти вуглеводневу фракцію, що містить вуглеводні з 5-11 атомами вуглецю, на дуролвмісну важку ароматичну фракцію і стабільну бензинову фракцію,

д третій розділювальний пристрій (K3), який придатний для розділення водної фази, яка містить спирт, на воду і спирт, причому спирти переважно містять від 1 до 3 атомів вуглецю,

е четвертий розділювальний пристрій (K4), який придатний розділяти газову фазу, яка містить C₁-C₅-вуглеводні, на C₁-C₂- і C₃-C₅-вуглеводневу фракцію,

ж перший з'єднувальний трубопровід (VL1) від реактора R до трифазного сепаратора S для транспортування продукту реакції, що містить C₁-C₁₁-вуглеводні, воду і спирт,

з другий з'єднувальний трубопровід (VL2) від трифазного сепаратора (S) до третього розділювального пристрою (K3), який придатний транспортувати водну фазу, що містить спирт,

и третій з'єднувальний трубопровід (VL3) від трифазного сепаратора (S) до першого розділювального пристрою (K1), який придатний транспортувати рідку вуглеводневу фазу, що містить вуглеводні з 3-11 атомами вуглецю,

к четвертий з'єднувальний трубопровід (VL4) від четвертого розділювального пристрою (K4) до першого розділювального пристрою (K1), який придатний транспортувати C₃-C₅-вуглеводні,

л п'ятий з'єднувальний трубопровід (VL5) від першого розділювального пристрою (K1) до другого розділювального пристрою (K2), який придатний транспортувати рідку вуглеводневу фазу, що містить вуглеводні з 5-11 атомами вуглецю,

м шостий з'єднувальний трубопровід (VL6) від трифазного сепаратора (S) до четвертого розділювального пристрою (K4), який здатний транспортувати вуглеводневий газ, що містить вуглеводні з 1-5 атомами вуглецю,

н перший трубопровід рециркуляції (RL1) від трифазного сепаратора (S) до реактора (R) для рециркуляції частини відокремленої у трифазному сепараторі (S) газової фази,

о другий трубопровід рециркуляції (RL2) від третього розділювального пристрою (K3) до реактора (R) для рециркуляції неперетвореного спирту,

п третій трубопровід рециркуляції (RL3) від першого розділювального пристрою (K1) до реактора (R) для рециркуляції C₃-C₄-вуглеводневої фракції.

Варіант здійснення, показаний на Фіг. 2b (1a) як приклад, де представлена технологічна блок-схема установки для виробництва бензину з вихідного спирту, причому відбувається рециркуляція циркуляційного газу, C₃-C₄-фракції і неперетвореного спирту.

В одному варіанті здійснення компоненти реактора R, трифазний сепаратор S, перший розділювальний пристрій K1 і другий розділювальний пристрій K2 поєднані послідовно.

В одному варіанті здійснення щонайменше розділювальні пристрої K1 і K2 являють собою дистиляційні колони. У додатковому варіанті здійснення всі розділювальні пристрої від K1 до K4 є дистиляційними колонами.

Реактор R через реакційний продукт у з'єднувальному трубопроводі VL1 з'єднаний із сепаратором S, сепаратор S через рідку вуглеводневу фазу у з'єднувальному трубопроводі VL3 з першим розділювальним пристроєм K1, наприклад, колоною для стабілізації бензину, а розділювальний пристрій K1 через рідку фракцію C₃-C₄ (головний продукт розділювального пристрою K1) в трубопроводі рециркуляції RL3 з'єднаний з реактором R і через їх кубовий продукт через з'єднувальний трубопровід VL5 безпосередньо з другим розділювальним пристроєм K2, наприклад, колоною для розділення бензину.

В одному варіанті здійснення установка містить трубопровід рециркуляції (RL3) від першого

розділювального пристрою (K1) до реактора (R) для рециркуляції C₃-C₄-вуглеводневої фракції.

В одному варіанті здійснення сепаратор S через водну фазу у з'єднувальному трубопроводі VL2 з'єднаний безпосередньо з третім розділювальним пристроєм K3, наприклад, з колоною метанолу, де головний продукт (спирт) у трубопроводі рециркуляції RL2 з'єднаний з реактором R.

В одному варіанті здійснення трифазний сепаратор S через C₁-C₅-вуглеводневий газ у з'єднувальному трубопроводі VL6 з'єднаний із розділювальним пристроєм K4, наприклад, із сепараційною газовою колоною.

Згідно з винаходом трифазний сепаратор S через рідку вуглеводневу фазу із сепаратора S у з'єднувальному трубопроводі VL3 з'єднаний з розділювальним пристроєм K1.

Розділювальний пристрій K4 через вуглеводневу фракцію C₃ до C₅ у з'єднувальному трубопроводі VL4 з'єднаний безпосередньо із розділювальним пристроєм K1.

В одному варіанті здійснення (Фіг. 2с, 1b, 1с) установка додатково містить кристалізатор KR1, який придатний для того, щоб викристалізовувати дурол із дуролвмісної фракції або важкої ароматичної фракції.

При цьому в одному варіанті здійснення розділювальний пристрій K2 безпосередньо через з'єднувальний трубопровід VL7 зв'язаний з кристалізатором KR1.

В одному варіанті здійснення (Фіг. 2с, 1b, 1с) установка додатково містить пристрій V1 для розчинення виділеного у кристалізаторі KR1 дуролу і четвертий трубопровід рециркуляції RL4 від кристалізатора KR1 з пристроєм V1 до реактора R, який придатний транспортувати розчинений дурол. При цьому кристалізатор KR1 через розчинений у пристрої V1 дурол в трубопроводі рециркуляції RL4 зв'язаний з реактором R.

В одному варіанті здійснення (Фіг. 2е, 1е) другий розділювальний пристрій K2, наприклад, колона для розділення бензину, обладнаний бічним погоном для виділення C₆-C₇-парафін-вуглеводневої фракції з кубового продукту розділювального пристрою K1. У цьому варіанті здійснення другий розділювальний пристрій K2 через C₆-C₇-парафін-вуглеводневу фракцію в трубопроводі рециркуляції RL6 зв'язаний з реактором R.

В одному варіанті здійснення (Фіг. 2с, 2d, 1с, 1d), зокрема при виробництві бензинового продукту з високим вмістом ізопарафінів і малим вмістом ароматичних сполук, установка за вибором оснащена додатковим зовнішнім джерелом водню і подачею водню у трубопроводі L1 до реактора R. Додаткова подача водню служить для насичення бідних на водень олефінових і ароматичних компонентів воднем і для їх перетворення на н- та ізопарафіни і нафтени, а також для зменшення утворення коксу на поверхні каталізатора. Зменшене утворення коксу збільшує час проміжної регенерації і весь термін служби каталізатора.

В одному варіанті здійснення (Фіг. 2d, 1d) для зменшення утворення ароматичних сполук, зокрема на початку реакційного циклу, частина метильованої ароматичної фракції розділювального пристрою K2, наприклад, колони для розділення бензину, без попереднього відділення дуролу, може також бути повернута в реактор. При цьому другий розділювальний пристрій K2 через його кубовий продукт, важкої метильованої ароматичної фракції (або її частини), в трубопроводі рециркуляції RL5 зв'язаний з реактором R. Цей спосіб сприяє накопиченню вуглецевого пулу на активній поверхні каталізатора, завдяки чому його активність послаблюється і утворюється менше ароматичних сполук C₆-C₉. Старіння каталізатора зменшується, а термін його служби збільшується.

Для реалізації винаходу також доцільним є поєднання описаних вище варіантів здійснення та ознак формули винаходу.

Приклади здійснення

Винахід буде пояснено більш докладно нижче за допомогою деяких прикладів здійснення і доданих фігур. При цьому приклади здійснення призначені для опису винаходу без його обмеження ними.

На фігурах 1a-1e представлені технологічні блок-схеми запропонованого у винаході способу виробництва багатого на ізопарафіни бензину (Фіг. 1a, 1b, 1с і 1d) і багатого на ароматичні сполуки бензину (Фіг. 1a і 1e) зі спирту, наприклад, із метанолу.

Фіг. 1a: Установка для виробництва бензину зі змінним складом;

Фіг. 1b: Установка з рециркуляцією дуролу для виробництва багатого на ізопарафіни бензину без подачі водню;

Фіг. 1с: Установка з рециркуляцією дуролу для виробництва багатого на ізопарафіни бензину з подачею водню;

Фіг. 1d: Установка з рециркуляцією ароматичних вуглеводнів для виробництва багатого на ізопарафіни бензину і з подачею водню;

Фіг. 1e: Установка з рециркуляцією C₆-C₇-парафінових вуглеводнів для виробництва

багатого на ароматичні сполуки бензину.

Надалі, на Фігурах 2a-2e представлені спрощені технологічні блок-схеми установки.

При цьому на Фігурах 2b, 2c і 2d представлені способи виробництва багатого на ізопарафіни бензину, а на Фігурах 2a і 2e способи виробництва багатого на ароматичні сполуки бензину зі спирту, наприклад, із метанолу.

Фіг. 2a - технологічна блок-схема установки для виробництва бензину з вихідного спирту з рециркуляцією циркуляційного газу;

Фіг. 2b - технологічна блок-схема установки для виробництва бензину з вихідного спирту з рециркуляцією циркуляційного газу, C₃-C₄-фракції і неперетвореного спирту;

Фіг. 2c - технологічна блок-схема установки для виробництва бензину з вихідного спирту з рециркуляцією циркуляційного газу, C₃-C₄-фракції, неперетвореного спирту і розчиненого дуролу, за вибором - подача водню;

Фіг. 2d - технологічна блок-схема установки для виробництва бензину з вихідного спирту з рециркуляцією циркуляційного газу, C₃-C₄-фракції, неперетвореного спирту і ароматичних сполук, за вибором - подача водню

Фіг. 2e - технологічна блок-схема установки для виробництва бензину з вихідного спирту з рециркуляцією циркуляційного газу, неперетвореного спирту і C₆-C₇-парафінів.

Приклад здійснення 1:

На Фіг. 1c, 1b / Фіг. 2c представлена технологічна блок-схема запропонованого у винаході способу виробництва високооктанового, багатого на ізопарафіни бензину з вихідного спирту (у даному прикладі здійснення = метанолу) з рециркуляцією дуролу.

Розділювачі K1-K4 у даному випадку являють собою колони.

Для одержання високооктанового бензину вихідний метанол (100 % MeOH) змішують з рециркульованим (RL2), в реакторі синтезу R, неперетвореним метанолом (з розділювального пристрою K3), і подають у газовий контур у рідкому вигляді. У той же час також фракцію зрідженого газу, яка містить олефіни, зі складом 2-4 мас. % етилену, 15-25 мас. % пропілену, 30-50 мас. % бутілену, 5-15 мас. % бутану, 2-4 мас. % пентену, 2-6 мас. % і-пентану, 5-15 мас. % ДМЕ і 2-7 мас. % метанолу з розділювального пристрою K1 в RL3 і розчинений у метанолі дурол (прибл. 3 – 5 мас. %, у перерахунку на кількість метанолу, яка надходить у реактор) з кристалізатора KR1 і пристрою V1 в RL4 подають у газовий цикл (тільки на початку кожної реакційної фази).

Перераховані рідини - метанол, C₃-C₄-фракцію і розчинений у метанолі дурол, випаровують в теплообміннику у протитечії до одержання гарячого реакційного продукту. Після цього загальний потік – який складається з циркуляційного газу і загальний потік метанолу, C₃-C₄-фракції і дуролу – нагрівається в печі до необхідної температури входу в реактор 340 °C. При цьому піч нагрівають паливним газом, який є частиною реакційного продукту і раніше був відокремлений як головний продукт у дистиляційній колоні K4.

Газоподібна суміш надходить у реактор R. За допомогою компресора, який подає циркуляційний газ до реактора, видатковий потік циркуляційного газу може бути відрегульований таким чином, щоб молярна частка метанолу у вихідному газі, поданому в реактор становила від 40 до 45 моль. %.

У реакторі синтезу бензину R відбувається екзотермічна реакція, яка перетворює метанол і певні компоненти у вихідному газі – такі як ДМЕ і олефіни – на вуглеводні, які в основному знаходяться в діапазоні кипіння бензину. При заданих умовах перетворюється 95 % метанолу. Тепло, яке виділяється при цьому, відводиться у реактор через внутрішній теплообмінник, який містить придатний теплоносі. Теплоносі охолоджується в окремому теплообміннику. При цьому з конденсату утворюється пара при тиску у 30 бар і у розділювачах K1, K2 і K3, які служать для розділення продуктів, використовується як нагрівальне середовище кип'ятильника. Конденсат з кип'ятильників розділювальних пристроїв стікає назад до охолоджувача теплоносія реактора.

Суміш вихідних речовин подається в реактор під тиском у 7 бар н.т. Перетворення метанолу відбувається в ізотермічному трубчастому реакторі R з шаром каталізатора, виготовленим із каталізатора ZSM-5, який у вхідній секції вихідних речовин був розведений з 10-25 % інертним матеріалом. Інші секції каталізатора розводять з інертним матеріалом в різних ступенях розведення.

Надалі стадії способу згідно з винаходом пояснені за допомогою прикладів здійснення.

а Гарячий реакційний продукт з температурою 340 °C з реактора синтезу бензину R охолоджують у протитечії до 50 °C вихідного продукту в теплообмінниках до 75 °C, потім реакційний продукт далі охолоджують до 5 °C в охолоджувачі, який може бути холодильником з водяним охолодженням і охолоджувачем холодної води, або являти собою поєднання

охолоджувача з повітряним охолодженням і холодильника з водяним охолодженням і охолоджувача холодної води, і у з'єднувальному трубопроводі VL1 подається до трифазного сепаратора S, причому вода, неперетворений метанол і здатні до конденсації вуглеводні конденсуються.

б Сепаратор S розділяє охолоджений реакційний продукт на 3 фази – водну фазу, рідку вуглеводневу фазу і газоподібну вуглеводневу фазу.

в Водну фазу із сепаратора S подають у з'єднувальному трубопроводі VL2 до третьої колони K3 і розділяють на метанол і воду. Головний продукт колони K3 являє собою неперетворений у реакторі R метанол із залишковим вмістом води, частина якої повертається як зворотний продукт у верхню частину колони. Колонна K3 розділяє метанол-воду під тиском верхньої частини у 1,2 бар н.т., при температурі верху 85 °С і температурі низу 130 °С.

г Неперетворену у реакторі R кількість метанолу виймають із колони K3 як головний продукт (вміст води: прибл. 7 мас. %), потім подають по трубопроводу рециркуляції RL2 до газового циклу і змішують із вихідним спиртом (100 % метанол), перед тим як обидва подають до газового контуру.

Кубовий продукт розділювального пристрою K3 являє собою очищену від метанолу воду. Ступінь очищення залежить від розділювальної здатності розділювального пристрою K3. Вміст метанолу в очищеній воді складає < 5 част. на млн.

д Частина газової фази за допомогою компресора в контурі у трубопроводі рециркуляції RL1 повертається назад до реактора R (перша частина газової фази). Компресор подає газ до реактора R з тиском на виході у діапазоні від 9 до 11 бар н.т. і компенсує втрати тиску в газовому контурі.

е Частковий потік газової фази із сепаратора (друга частина газової фази) виводиться із газового циклу і за допомогою додаткового компресора у з'єднувальному трубопроводі VL6 передається до четвертого розділювального пристрою, сепараційної газової колони K4.

Тиск у колоні K4 переважно становить прибл. 15 бар. Сепараційна газова колонна K4 не має кип'ятильника. Вуглеводневий газ, що виходить з верхівки колони (головним чином C₁-C₂-вуглеводні, а також невеликі кількості C₃-C₄-вуглеводнів) охолоджується, переважно до -20 °С. Для охолодження в охолоджувачі головного продукту використовують звичайне охолоджувальне середовище з холодильної установки.

Газоподібний продукт, що виходить із сепаратора головного продукту (C₁-C₂- вуглеводні) використовують як паливний газ у печі для попереднього нагріву вихідної речовини реактора R.

Рідкий продукт із сепаратора головного продукту розділювального пристрою K4 частково тече назад як рециркуляція до розділювального пристрою K4, а інша частина видаляється як рідкий продукт і змішується з одержаним кубовим продуктом розділювального пристрою K4.

ж Суміш складається з C₃-C₅-вуглеводнів та у з'єднувальному трубопроводі VL4 подається до розділювального пристрою K1 стабілізаційної колони. Головною вихідною речовиною стабілізаційної колони K1 є рідка вуглеводнева фаза реакційного продукту, який у з'єднувальному трубопроводі VL3 тече від сепаратора S до колони K1. Тиск у сепараторі S відповідає тиску на вході в реактор за вирахуванням втрат тиску в реакторі та в теплообмінниках для охолодження продукту реакції. Він становить прибл. 2,2 бар н.т.

з Рідку фазу із сепаратора S нагрівають до 120 °С і подають у стабілізаційну колонну K1.

Колонна K1 служить для стабілізації рідких вуглеводнів, це означає, що низько киплячі компоненти C₃-C₄ і частково C₅ відокремлюються у верхній частині колони. Метою відокремлення в колоні K1 є встановлення тиску пари бензину відповідно до специфікації.

Колонна K1 розділяє під тиском від 15-16 бар н.т. рідкі вуглеводні на фракцію зрідженого газу (головним чином C₃-C₄ і ДМЕ) і фракцію C₅₊. Температура кип'ятильника складає прибл. 220 °С. Вуглеводні C₅₊ із нижньої частини колони подаються через з'єднувальний трубопровід VL5 до розділювального пристрою K2, колони для розділення бензину.

и Охолоджувач головного продукту стабілізаційної колони K1 охолоджує головний продукт (фракцію зрідженого газу – головним чином C₃-C₄ і ДМЕ) до прибл. 20 °С. Одержаний рідкий головний продукт за допомогою трубопроводу рециркуляції RL3 подається у газовий контур, частину видаляють як продукт.

к Колонна для розділення бензину K2 має тиск у верхній частині 0,2 бар н.т. і температуру верху 70 °С. Температура кип'ятильника становить прибл. 240 °С. У розділювальному пристрої K2 як головний продукт одержують стабільний бензин і як кубовий продукт - важку вуглеводневу фракцію з високим вмістом дуролу (прибл. 90 мас. %), а також інші алкілароматичні сполуки з кількістю вуглецю 10 і 11. Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол) являє собою алкілароматичну сполуку з низькою температурою застигання прибл. 79 °С і може бути відокремлений від інших ароматичних сполук шляхом кристалізації. Для цього кубовий продукт розділювального

пристрою K2 у з'єднувальному трубопроводі VL7 подається у кристалізатор KR1.

- У кристалізаторі KR1 дурол відокремлюють від інших компонентів шляхом охолодження кубового продукту до температури $< 79^{\circ}\text{C}$, переважно 60°C . Твердий дурол відокремлюють у секції кристалізації KR1, а потім частину дуролу у пристрої V1 розчиняють у метанолі. Потім у вигляді рідкого розчину суміш метанол-дурол подається у трубопроводі рециркуляції RL4 до газового циклу.

Бензиновий продукт має наступний склад:

Таблиця 1:

Склад бензину

	Мас. %	об'ємн. %
н-парафіни	1,5	1,8
ізопарафіни	61,6	64,2
олефіни	7,8	9,0
нафтени	3,3	3,2
ароматичні	25,2	21,3
вуглеводні	0,6	0,5
оксигенати		
	100,0	100,0

- 10 Тиск пари бензину складає 45 кПа.

Приклад здійснення 2 – Виробництво багатого на ароматичні сполуки бензину:

- На Фіг. 2а показана технологічна блок-схема запропонованого у винаході способу виробництва бензину з рециркуляцією циркуляційного газу. При встановленні придатних параметрів за допомогою даного способу можна виготовляти багатий на ароматичні сполуки високооктановий бензин із метанолу, як продемонстровано у наступному прикладі.

- 15 Установка містить у собі наступне основне обладнання: реактор R з охолодженням реакційної зони синтезу вуглеводнів з метанолу, сепаратор S для відокремлення охолодженого продукту реакції на рідкі вуглеводні, воду з метанолом і газову фазу, розділювальний пристрій K1 для розділення компонентів зрідженого газу від рідких вуглеводнів і розділювальний пристрій K2 для відокремлення рідких вуглеводнів з нижньої частини розділювального пристрою K1 на фракцію стабільного бензину і фракцію більш важких метильованих ароматичних сполук.

- 20 В установці частину газової фази (основна частина) із сепаратора S у трубопроводі рециркуляції RL1 повертають до реактора.

- 25 Крім того, установка містить компресор для підтримки газового контуру до/з реактора, а також серед іншого контейнери та теплообмінники.

У прикладі здійснення 2 вихідний спирт подають у вигляді 100 мас. % метанолу. В реакторі синтезу бензину використовують каталізатор, що містить цеоліт типу ZSM-5.

- 30 Умовами на вході в реактор є 375°C і 6 бар н.т. LHSV метанолу становить $1,0 \text{ год.}^{-1}$. Молярна частка метанолу у вихідному газі в реактор становить 55,1 моль. %. Ступінь перетворення метанолу у реакторі становить 100,0 %.

У Таблиці 2 наведено матеріальний баланс всієї установки.

Таблиця 2:

Матеріальний баланс установки

Вхід		Вихід		
	мас. %		мас. %	мас. %
Метанол	100,0	Паливний газ	7,5	17,2
		Зріджений газ	3,5	8,0
		Бензин	29,6	67,6
		Важкий бензин	3,2	7,2
		Разом	43,8	100,0
		Вода	56,2	
Разом	100,0	Разом	100,0	

Активність бензину (у перерахунку на масу одержаних вуглеводнів) складає 67,6 %.

У Таблиці 3 наведений склад одержаного бензину.

Таблиця 3:

Склад бензину

	Мас. %	Об'ємн. %
н-парафіни	5,5	6,4
ізопарафіни	42,5	48,0
олефіни	2,4	2,7
нафтени	8,4	8,1
ароматичні вуглеводні	41,2	34,8
оксигенати	0	0
	100,0	100,0

Октанове число бензину складає ОЧД = 100.

5 Посилальні позначення або перелік скорочень

R Реактор для каталітичної взаємодії спиртів

S трифазний сепаратор

K1 перший розділювальний пристрій, наприклад, стабілізаційна колона бензину

K2 другий розділювальний пристрій, наприклад, колона для розділення бензину

10 K3 третій розділювальний пристрій, наприклад, колона метанолу

K4 сепараційний роздільник газу, сепараційна газова колона

KR1 кристалізатор

V1 пристрій для розчинення дуролу

15 VL1 з'єднувальний трубопровід від реактора R до трифазного сепаратора S для транспортування продукту реакції, що містить C₁-C₁₁-вуглеводні, воду і спирт

VL2 з'єднувальний трубопровід від трифазного сепаратора S до розділювального пристрою K3 для транспортування водної фази, що містить спирт

VL3 з'єднувальний трубопровід від трифазного сепаратора S до розділювального пристрою K1 для транспортування рідких C₃-C₁₁-вуглеводнів

20 VL4 з'єднувальний трубопровід від розділювального пристрою K4 до розділювального пристрою K1 для транспортування рідких C₃-C₅-вуглеводнів

VL5 з'єднувальний трубопровід від розділювального пристрою K1 до розділювального пристрою K2 для транспортування рідких C₅-C₁₁-вуглеводнів

25 VL6 з'єднувальний трубопровід від трифазного сепаратора S до розділювального пристрою K4 для транспортування вуглеводневого газу

VL7 з'єднувальний трубопровід від розділювального пристрою K2 до кристалізатора KR1 для транспортування важкої ароматичної фракції

RL1 трубопровід рециркуляції від трифазного сепаратора S до реактора R для рециркуляції вуглеводневого газу

30 RL2 трубопровід рециркуляції від розділювального пристрою K3 до реактора R для рециркуляції неперетвореного спирту

RL3 трубопровід рециркуляції від розділювального пристрою K1 до реактора R для рециркуляції C₃-C₄-вуглеводнів

35 RL4 трубопровід рециркуляції від пристрою для розчинення дуролу V1 до реактора R для рециркуляції дуролу

RL5 трубопровід рециркуляції від розділювального пристрою K2 до реактора R для рециркуляції важкої ароматичної фракції

RL6 трубопровід рециркуляції від розділювального пристрою K2 до реактора R для рециркуляції C₆-C₇-парафінових вуглеводнів

40

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання синтетичного бензину з високим вмістом ізопарафінів у діапазоні від 50 до 65 мас. %, що полягає у виконанні наступних стадій:

45 І) вихідний спирт з часткою води менше ніж 20 мас. % піддають в ізотермічному трубчастому реакторі, що містить каталізатор, каталітичному перетворенню на суміш продуктів, яка містить воду і вуглеводневу суміш з олефінів, н-парафінів, ізопарафінів, ароматичних вуглеводнів і нафтенів,

при цьому температура реакції в ізотермічному трубчастому реакторі становить від 300 до 370 °C,

II) одержану на стадії I) суміш продуктів розділяють на рідку вуглеводневу фазу, водну фазу, яка містить спирт, що не прореагував, і газову фазу, яка містить C₁-C₅-вуглеводні,

5 III) одержану на стадії II) газову фазу повертають на стадію I),

IV) одержану на стадії II) рідку вуглеводневу фазу розділяють на C₃-C₄-вуглеводневу фракцію і бензинову вуглеводневу фракцію (фракцію C₅₊), яка містить дуролвмісну важку ароматичну фракцію,

10 V) одержану на стадії IV) бензинову вуглеводневу фракцію розділяють на дуролвмісну важку ароматичну фракцію і стабільну бензинову фракцію,

причому
- каталізатор у зоні входу спирту в шар каталізатора частково розбавляють інертним матеріалом,

- відокремлену на стадії IV) C₃-C₄-фракцію повертають як вихідну речовину на стадію I),

15 - спиртове навантаження на каталізатор на стадії I) становить від 2 до 5 м³_{спирт}/год-м³_{кат}.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що одержану на стадії II) водну фазу розділяють на воду і спирт і спирт повертають на стадію I).

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що від частини одержаної на стадії II) газової фази відокремлюють вуглеводневу C₃-C₅-фракцію і поєднують її з одержаною на стадії II) рідкою вуглеводневою фазою.

4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що молярна частка спирту у вихідному газі, що подається в реактор, становить від 25 до 40 мол. %, при цьому вихідний газ містить вихідний спирт і рециркуляційні компоненти.

5. Спосіб за будь-яким із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що частину одержаної на стадії V) дуролвмісної важкої ароматичної фракції повертають на стадію I) або викристалізують дурол з одержаної на стадії V) дуролвмісної важкої ароматичної фракції, і частину викристалізованого дуролу розчиняють у спирті і/або бензинових вуглеводнях і повертають на стадію I).

6. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що у реактор на стадію I) додатково подають водень.

7. Установка для синтезу синтетичного бензину з високим вмістом ізопарафінів у діапазоні від 50 до 65 мас. %, призначена для здійснення способу за будь-яким із пп. 1-6, яка містить наступні компоненти:

I) ізотермічний трубчастий реактор (R) для каталітичного перетворення спиртів на суміш продуктів, яка містить вуглеводневу суміш і воду,

35 II) трифазний сепаратор (S) для розділення одержаної в ізотермічному трубчастому реакторі (R) суміші продуктів на рідку вуглеводневу фазу, водну фазу, яка містить спирт, що не прореагував, і газову фазу,

III) перший розділювальний пристрій (K1), який призначений для розділення рідкої вуглеводневої фази, що містить вуглеводні з 3-11 атомами вуглецю, на C₃-C₄-фракцію і фракцію C₅₊,

40 IV) другий розділювальний пристрій (K2), який призначений для розділення вуглеводневої фази, яка містить вуглеводні з 5-11 атомами вуглецю, на дуролвмісну важку ароматичну фракцію і стабільну бензинову фракцію,

(V) з'єднувальний трубопровід (VL1), що йде від ізотермічного трубчастого реактора (R) до трифазного сепаратора S і призначений для транспортування продукту реакції, що містить C₁-C₁₁-вуглеводні, воду і спирт,

45 (VI) з'єднувальний трубопровід (VL3), що йде від трифазного сепаратора (S) до першого розділювального пристрою (K1) і призначений для транспортування рідкої вуглеводневої фази, що містить вуглеводні з 3-11 атомами вуглецю,

50 VII) з'єднувальний трубопровід (VL5), що йде від першого розділювального пристрою (K1) до другого розділювального пристрою (K2) і призначений для транспортування вуглеводневої фракції C₅₊,

VIII) трубопровід рециркуляції (RL1), що йде від трифазного сепаратора (S) до ізотермічного трубчастого реактора (R) і призначений для рециркуляції відокремленої у трифазному сепараторі (S) газової фази,

55 IX) трубопровід рециркуляції (RL3), що йде від першого розділювального пристрою (K1) до ізотермічного трубчастого реактора (R) і призначений для рециркуляції в нього C₃-C₄-вуглеводневої фракції,

при цьому компоненти I)-IV) включені за послідовною схемою.

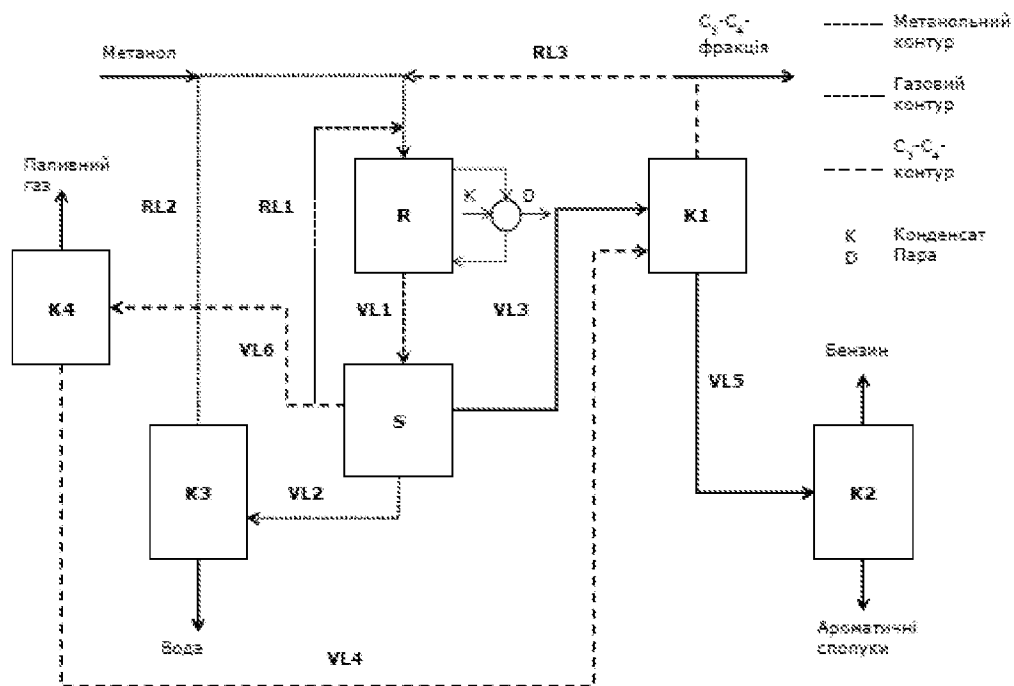
60 8. Установка за п. 7, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить кристалізатор (KR1) для

викристалізовування дуrolу з дуrolвмісної важкої ароматичної фракції, з'єднувальний трубопровід (VL7), що йде від другого розділювального пристрою (K2) до кристалізатора (KR1) і призначений для транспортування важкої ароматичної фракції, пристрій (V1) для розчинення частини відокремленого у кристалізаторі дуrolу і трубопровід рециркуляції (RL4), що йде від цього пристрою (V1) до ізотермічного трубчастого реактора (R) і призначений для рециркуляції розчиненого дуrolу.

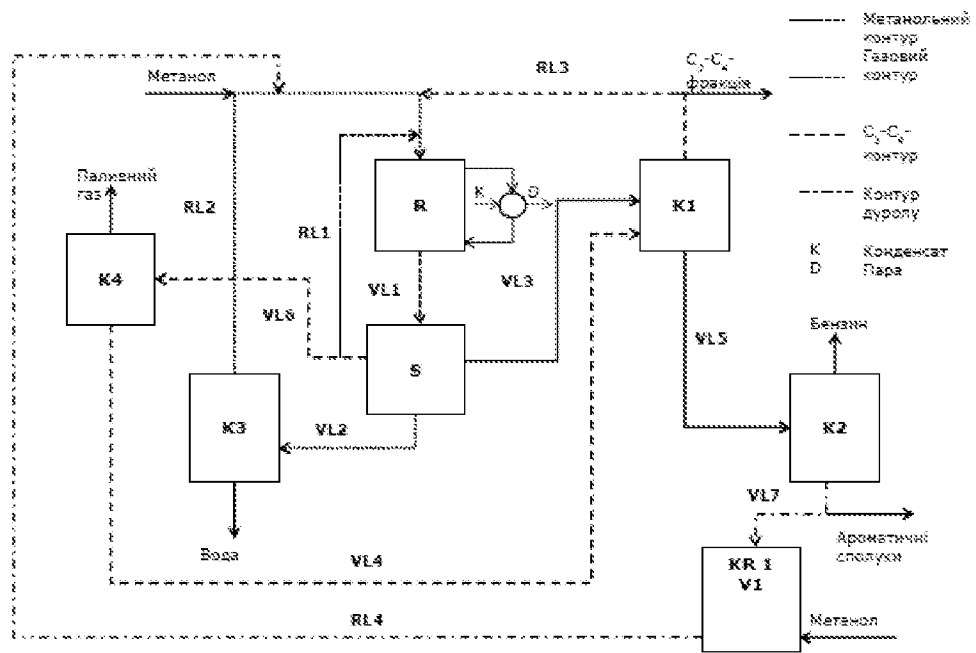
9. Установа за п. 7, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить трубопровід рециркуляції (RL5), що йде від другого розділювального пристрою (K2) до ізотермічного трубчастого реактора (R) і призначений для рециркуляції частини дуrolвмісної ароматичної фракції.

10. Установа за будь-яким із пп. 7-9, яка **відрізняється** тим, що вона містить третій розділювальний пристрій (K3), призначений для розділення водної фази, яка містить спирт, на воду і спирт, з'єднувальний трубопровід (VL2), що йде від трифазного сепаратора (S) до третього розділювального пристрою (K3) і призначений для транспортування водної фази, яка містить спирт, і трубопровід рециркуляції (RL2), що йде від третього розділювального пристрою (K3) до ізотермічного трубчастого реактора (R) і призначений для рециркуляції спирту, що не прореагував.

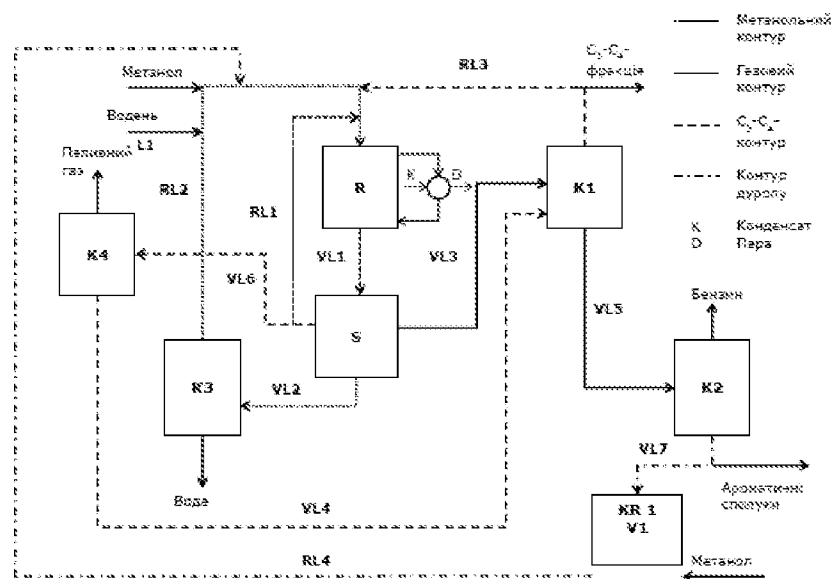
11. Установа за будь-яким із пп. 7-10, яка **відрізняється** тим, що вона містить четвертий розділювальний пристрій (K4), призначений для розділення газової фази, яка містить C₁-C₅-вуглеводні, на C₁-C₂-вуглеводневу фракцію і C₃-C₅-вуглеводневу фракцію, з'єднувальний трубопровід (VL6), що йде від трифазного сепаратора (S) до четвертого розділювального пристрою (K4) і призначений для транспортування вуглеводневого газу, що містить вуглеводні з 1-5 атомами вуглецю, і з'єднувальний трубопровід (VL4), що йде від четвертого розділювального пристрою (K4) до першого розділювального пристрою (K1) і призначений для транспортування C₃-C₅-вуглеводнів.



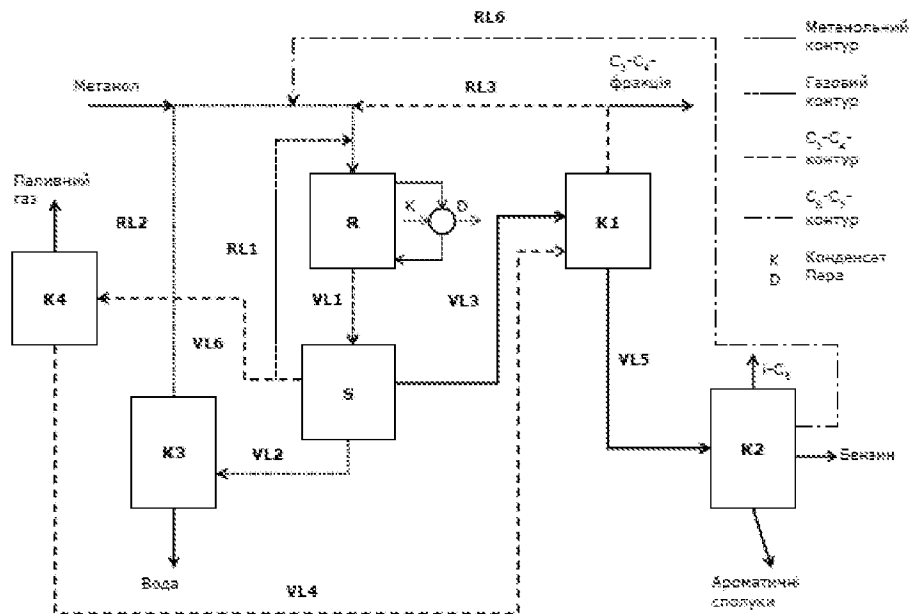
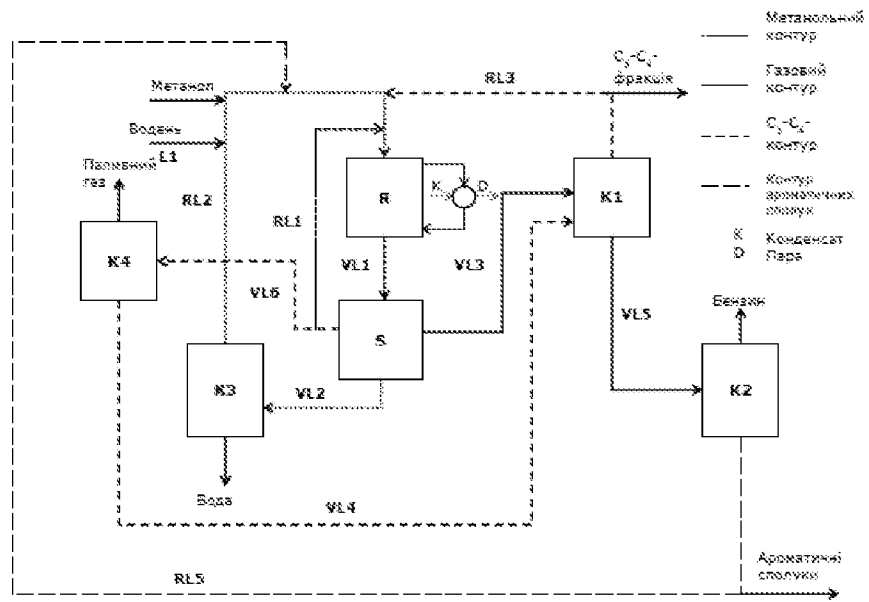
Фиг. 1а



Фиг. 1b



Фиг. 1c



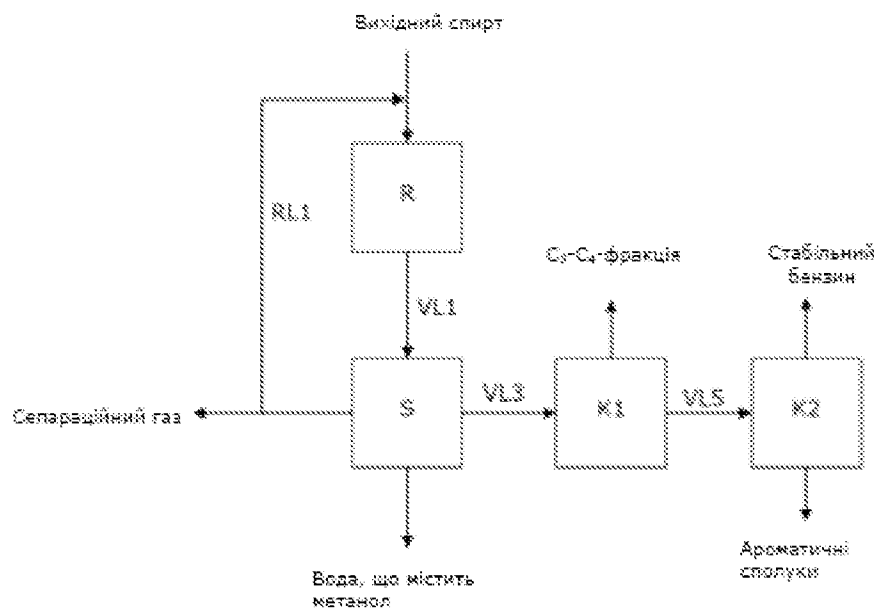


Fig. 2a

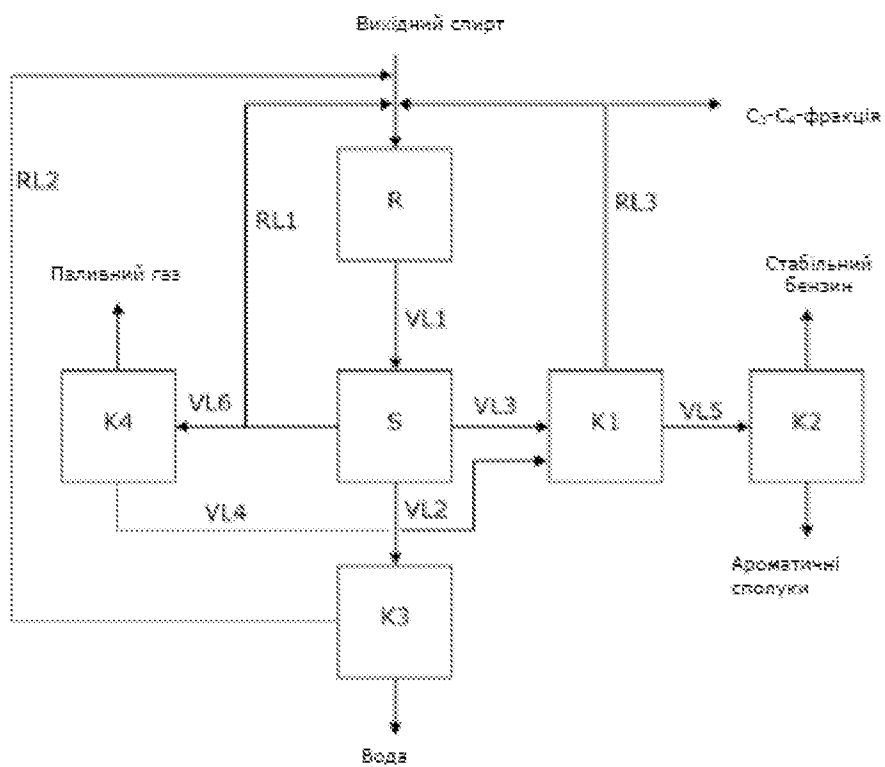


Fig. 2b

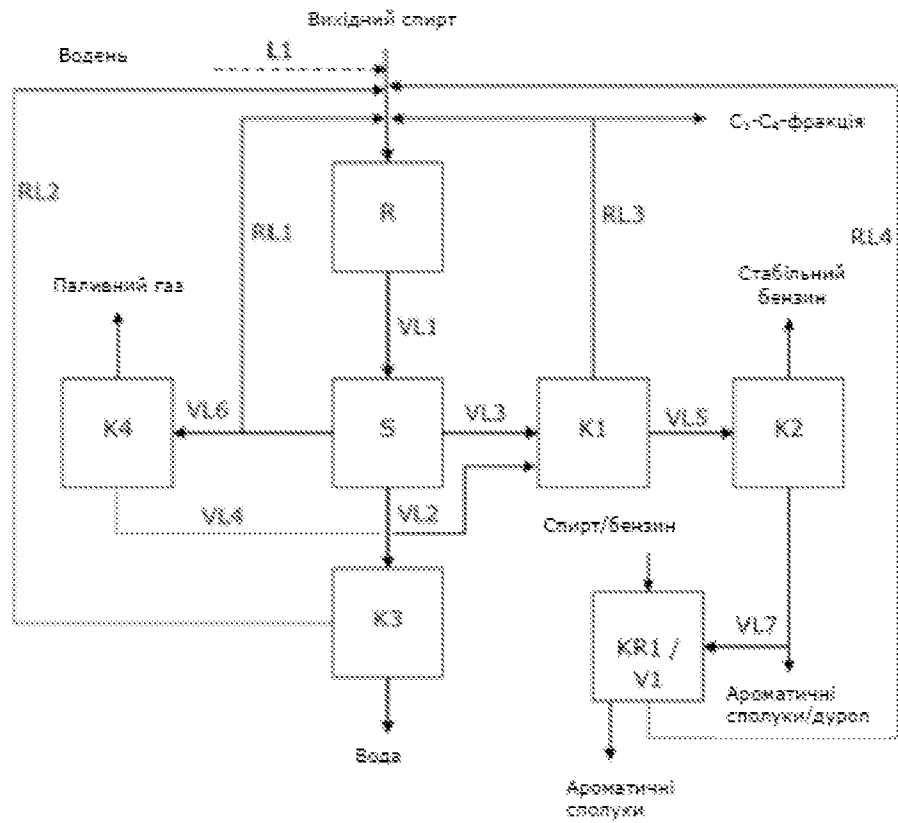


Fig. 2c

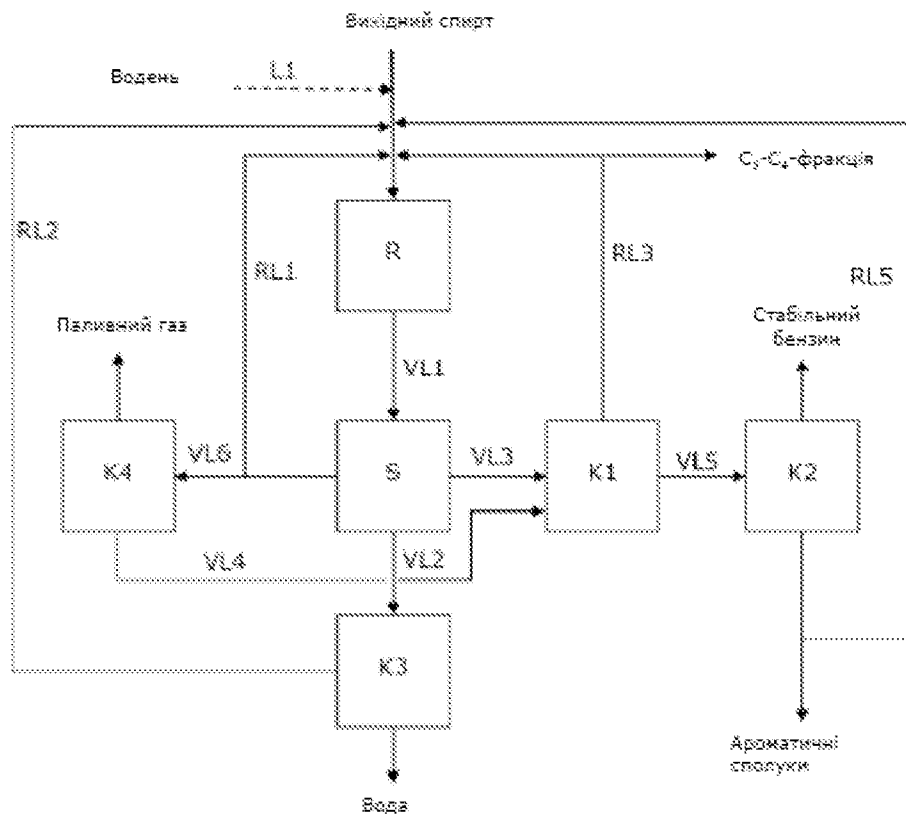


Fig. 2d

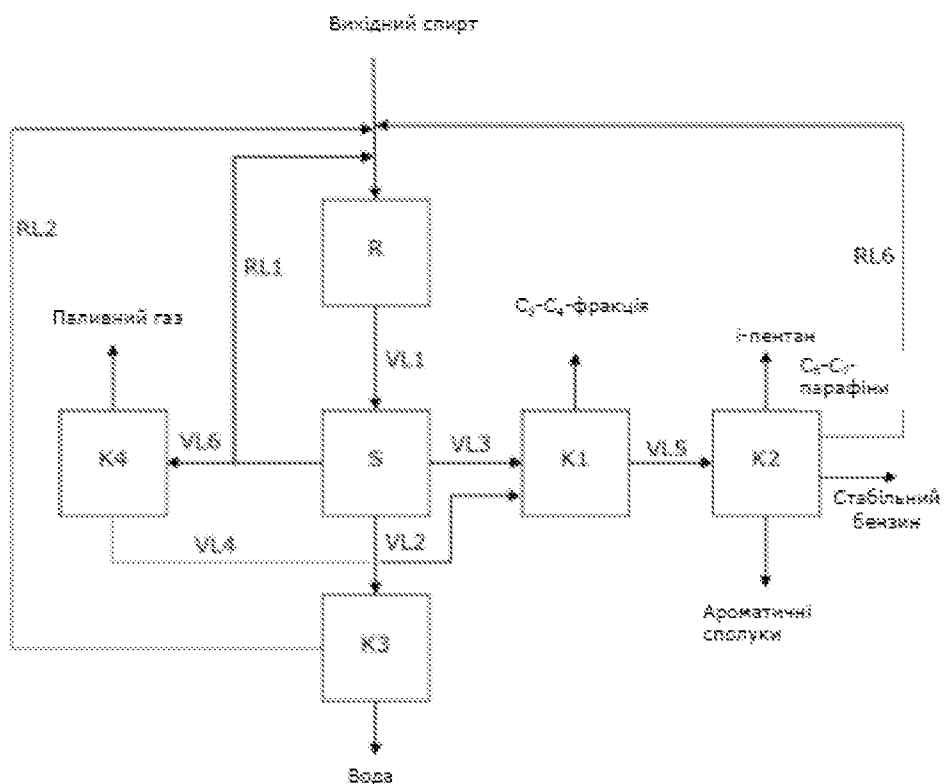


Fig. 2e