



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004116359/04, 01.06.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.06.2004

(43) Дата публикации заявки: 01.01.2000

(45) Опубликовано: 20.06.2006 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 3760024 A, 18.09.1973.
US 4288645 A, 08.09.1981.
RU 2227793 C1, 27.04.2004.
RU 2139844 C1, 20.10.1999.
RU 2185359 C2, 20.07.2002.

Адрес для переписки:

109263, Москва, ул. Малышева, 26, корп.2,
кв.95, Н.Н.Ростанину

(72) Автор(ы):

Фалькевич Генрих Семёнович (RU),
Ростанин Николай Николаевич (RU),
Иняева Галина Викторовна (RU),
Барильчук Михаил Васильевич (LT),
Ростанина Елена Дмитриевна (RU),
Виленский Леонид Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Фалькевич Генрих Семёнович (RU),
Ростанин Николай Николаевич (RU)

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ПРОПАН И/ИЛИ БУТАН

(57) Реферат:

Использование: нефтепереработка и
нефтехимия. Сущность: проводят контакт сырья,
содержащего 6-60% об. пропана и/или бутана, а
также метан и/или этан в качестве разбавителя, с
катализатором, содержащим цеолит группы
пентасилов. Контакт проводят при температуре

480-600°C, объемной скорости подачи сырья 300-
1000 час⁻¹, давлении 0,1-3,0 МПа и парциальном
давлении пропана и/или бутана не выше 0,8 МПа.
Технический результат: повышение стабильности
работы катализатора при сохранении высокой
степени конверсии сырья. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 278 103** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C07C 2/76 (2006.01)

C07C 15/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2004116359/04, 01.06.2004**

(24) Effective date for property rights: **01.06.2004**

(43) Application published: **01.01.2000**

(45) Date of publication: **20.06.2006 Bull. 17**

Mail address:

**109263, Moskva, ul. Malysheva, 26, korp.2,
kv.95, N.N.Rostaninu**

(72) Inventor(s):

**Fal'kevich Genrikh Semenovich (RU),
Rostanin Nikolaj Nikolaevich (RU),
Injaeva Galina Viktorovna (RU),
Bari'chuk Mikhail Vasil'evich (LT),
Rostanina Elena Dmitrievna (RU),
Vilenskij Leonid Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Fal'kevich Genrikh Semenovich (RU),
Rostanin Nikolaj Nikolaevich (RU)**

(54) METHOD FOR ENHANCING STABILITY OF CATALYST PERFORMANCE IN SYNTHESIS OF AROMATIC HYDROCARBONS FROM RAW COMPRISING PROPANE AND/OR BUTANE

(57) Abstract:

FIELD: petroleum chemistry and petroleum processing.

SUBSTANCE: method involves contacting the raw containing 6-60 vol.% of propane and/or butane, and methane and/or ethane as a diluting agent also with catalyst comprising zeolite of the pentasil group. Contacting is carried out at temperature 480-600°C, the volume rate raw

feeding 300-1000 h⁻¹, under pressure 0.1-3 MPa and partial pressure of propane and/or butane 0.8 MPa, not above. Invention provides enhancing stability of the catalyst performance and retaining the high degree of raw conversion.

EFFECT: improved method for stability enhancement.

2 cl, 1 tbl, 7 ex

Изобретение относится к способам получения ароматических углеводородов и может быть использовано в нефтепереработке и нефтехимии.

Известно множество способов получения ароматических углеводородов из пропана и бутана с использованием цеолитных катализаторов. Катализаторы на основе цеолитов группы пентасилов отличаются высокой селективностью по ароматическим углеводородам C_6-C_8 . Для реализации процесса получения ароматических углеводородов из легких парафинов необходимо обеспечить достаточно высокую стабильность катализатора.

Проблема заключается в том, что цеолитные катализаторы в условиях дегидроолигоциклизации легких парафинов быстро накапливают кокс и дезактивируются.

Известны некоторые технологические приемы увеличения продолжительности работы.

Стабильность работы катализатора можно увеличить, увеличив его объем или снизив расход сырья. В этих условиях, однако, возрастает выход (на сырье) кокса и увеличение стабильности катализатора оказывается ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из снижения нагрузки на катализатор по сырью.

Принимая во внимание то, что реакции образования целевого продукта - ароматических углеводородов - и мономера уплотнения (коксообразующего агента) являются последовательными, с неконкурентной связью, для снижения скорости образования кокса рекомендуют уменьшить глубину превращения сырья за проход или превращать сырье ступенчато, с выделением продукта между ступенями (Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983, с. 162,163).

Низкая степень превращения сырья, однако, обуславливает высокую циркуляцию непревращенного сырья. Кроме того, снижение степени конверсии сырья может быть достигнуто либо при снижении температуры в зоне реакции, что приводит к снижению селективности процесса по ароматическим углеводородам, либо при снижении давления, что неблагоприятно для разделения продуктов реакции.

Для увеличения стабильности работы катализатора процесс осуществляют в присутствии водорода. В патенте US № 3760024, 1973 г., С 07 С 5/27 (прототип) на способ получения ароматических углеводородов из парафинов и/или олефинов C_2-C_4 в присутствии катализатора, содержащего цеолит группы пентасилов и гидрирующий/дегидрирующий компонент, реакцию осуществляют в среде водорода при соотношении водород:углеводороды до 20. При этом может происходить гидрирование предшественников кокса. Контакт сырья с катализатором осуществляют при температуре 100-790°C, избыточном давлении до 7 МПа, весовой скорости подачи сырья 0,5-400 ч⁻¹. Использование в этом способе водорода для увеличения стабильности работы катализатора предполагает его выделение из продукта и рецикл, что увеличивает затраты на производство ароматических углеводородов.

Известны способы получения ароматических углеводородов из разбавленного сырья, то есть содержащего не активные в условиях реакции компоненты. При получении ароматических углеводородов и водорода по патенту US № 4288645, 1981 г., С 07 С 2/76 из пропана или смеси углеводородов, содержащей более 75 % м. углеводородов C_1-C_4 , в том числе не менее 50 % м. пропана и менее 20 % м. метана и/или этана. При контакте сырья с катализатором, включающим 0,05-20 % м. цинка и цеолит определенного состава, при температуре 400-700°C, давлении 0,5-1 МПа и весовой скорости подачи сырья 0,5-10 ч⁻¹ из пропана получают ароматические углеводороды с достаточно высокой активностью и селективностью, тогда как при использовании других катализаторов высок только один из этих показателей. Никакого технического результата, связанного с разбавлением пропана метаном или этаном, авторы не приводят.

Неактивные компоненты сырья используют в качестве теплоносителей, обеспечивающих эндотермическое превращение его активных компонентов. В способе получения ароматических углеводородов из попутного газа по патенту RU № 2139844, 1999 г., С 07 С 7/04 при реакции дегидроциклизации компонентов C_{3+} сырья на цеолитсодержащих катализаторах активные компоненты не выделяют из попутного газа, а в целях упрощения и повышения экономичности технологии в зону реакции направляют

попутный газ или его компоненты C_1 - C_4 и часть парофазного потока, выделенного из потока продуктов методом сепарации и содержащего водород и углеводороды C_1 и C_2 . Неконденсируемые компоненты сырья и продуктов реакции являются теплоносителями, обеспечивающими эндотермическое превращение пропана и бутана.

- 5 В способе получения ароматических углеводородов по патенту RU № 2185359, 2002 г., С 07 С 2/76 из сырья, содержащего углеводороды C_5 - C_{12} , в том числе хотя бы один из парафинов C_7 - C_{12} , выделенные из потока продуктов метан и этан также используют в качестве теплоносителей: рецикловый поток, содержащий хотя бы один из парафинов C_1 - C_4 , и сырье нагревают в разных условиях и смешивают, и в смеси легкие углеводороды непосредственно передают сырью тепловую энергию, достаточную для эндотермической конверсии хотя бы части его в ароматические углеводороды.

- Предлагается использовать разбавление сырья метаном и/или этаном или их смесью с водородом для увеличения стабильности работы катализатора. Водород, метан и этан образуются в процессе превращения пропана и бутана в ароматические углеводороды, их 15 отделяют от целевого продукта, поэтому разбавление сырья этими газами не усложняет технологию процесса, в отличие от других инертных разбавителей. При разбавлении сырья газообразными продуктами снижаются выход ароматических углеводородов, их концентрация и возрастает продолжительность стабильной работы катализатора, причем в определенных условиях - при достаточно высоком выходе ароматических углеводородов, 20 при увеличении селективности их образования. В отличие от известного способа повышения стабильности действия катализатора, разбавление метаном и этаном не связано с химическим взаимодействием разбавителя и продукта. Рецикл метан-этанового разбавителя через нагреватель как менее активного коксообразующего агента предпочтительнее, чем рецикл пропана и бутана

- 25 Способ повышения стабильности работы катализатора, содержащего цеолит группы пентасилов, при контакте с сырьем, содержащим пропан и/или бутан, в условиях образования ароматических углеводородов включает введение в сырье разбавителя и отличается тем, что контакт катализатора с сырьем осуществляют при температуре 480-600 °С, давлении 0,1-3 МПа и объемном расходе сырья 300-1000 ч⁻¹, в качестве 30 разбавителя используют метан и/или этан, содержание пропана и/или бутана в сырье составляет 6-60% об. и парциальное давление пропана и/или бутана не превышает 0,8 МПа.

- Катализаторы, используемые для получения ароматических углеводородов, включают цеолит группы пентасилов и широко известны в технике. Предпочтительны композиции 35 цеолитов и металлических промоторов - цинка, галлия, платины или палладия, редкоземельных элементов, например, по патентам US № 3760024, 1973 г., С 07 С 5/27, № 4128504, 1978 г., В 01 J 29/06, № 4392989, 1983 г., В 01 J 29/30, по патентам RU № 2133640, 1999 г., В 01 J 29/46, № 2165293, 2001 г., В 01 J 29/40.

- В качестве сырья используют фракции углеводородов C_1 - C_4 , пропановые, бутановые, 40 пропан-бутановые. В качестве разбавителя могут быть использованы отходящие сухие газы НПЗ, не содержащие вредных для катализатора примесей, а также сухой водородсодержащий газ, в том числе образующийся в процессе конверсии углеводородов C_3 и C_4 в ароматические углеводороды.

- Контакт сырья с катализатором осуществляют при температуре 480-600°С, давлении 45 0,1-3 МПа, объемной скорости подачи сырья 300-1000 ч⁻¹.

- В этих условиях скорость закоксования катализатора может быть уменьшена при разбавлении сырья метаном и/или этаном или их смесью с водородом до содержания активных компонентов в сырье 6-60% об. при их парциальном давлении не выше 0,8 МПа. При разбавлении уменьшаются время контакта сырья с катализатором и давление 50 активных компонентов сырья, что приводит к некоторому снижению степени их конверсии и разнонаправленно влияет на селективность образования ароматических углеводородов. Разбавление сырья сухим газом без изменения условий контакта сырья с катализатором приводит к уменьшению выхода ароматических углеводородов и к увеличению

стабильности действия катализатора, которая характеризуется продолжительностью его работы при определенных показателях конверсии сырья или скоростью образования кокса.

Поток продуктов из зоны контакта сырья с катализатором включает разбавитель, непрореагировавшие компоненты сырья и продукты превращения пропана и/или бутана, в том числе ароматические углеводороды, и состоит в основном из углеводородов C_1 - C_{10} и водорода. Ароматические углеводороды выделяют из потока продуктов обычными способами. Часть сухого газа, получаемого при этом, в предпочтительном случае используют для разбавления сырья.

Ниже приведены примеры применения описанного способа повышения стабильности катализатора.

Используют катализаторы на основе цеолитов группы пентасилов, содержание связующего компонента в которых обеспечивает достаточную прочность катализатора. Катализатор А содержит 68,0% цеолита ($SiO_2/Al_2O_3=61$ моль/моль, Na_2O менее 0,1% м.), 28,0% оксида алюминия, 3,5% оксида цинка и 0,5% оксидов металлов из церий-лантанового концентрата (концентрат азотнокислых солей редкоземельных элементов следующего состава: CeO_2 - 40-55% м., сумма La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 - 60-45% м.), нанесенных пропиткой. Катализатор В содержит 65,0% цеолита ($SiO_2/Al_2O_3=53$ моль/моль, Na_2O менее 0,1% м.), 32,7% оксида алюминия, 2,1% оксида цинка и 0,2% платины, нанесенной пропиткой сформованного катализатора раствором хлористого тетрааммиаката платины. Катализатор С содержит 60,0% цеолита ($SiO_2/Al_2O_3=71$ моль/моль, Na_2O - 0,16% м.), 38,5% оксида алюминия и 1,5% оксида галлия, введенного в замес в составе нитрата.

В качестве сырья, содержащего пропан и/или бутан, используют пропановую фракцию, содержащую 99,0% м. пропана (примеси - этан и бутан), бутановую фракцию с содержанием бутанов 97,4% м. (примеси - пропан и пентан), а также фракцию углеводородов C_1 - C_4 следующего состава, % об.: метан 84,2; этан 9,6; пропан 3,3; бутаны 2,7; пентаны 0,2.

В качестве разбавителя используют газ, содержащий 98,3% об. метана и 1,3% об. этана, и водород с содержанием основного вещества 99,5% об. Сырьевые смеси получают смешением пропановой, бутановой и пропан-бутановой фракций с газами-разбавителями.

Эксперименты проводят на проточной изотермической установке с загрузкой катализатора 12 мл и 100 мл (пример 9). Катализаторы перед испытанием прокалывают в реакторе установки при температуре 600 °С в потоке азота в течение 2 часов.

Условия и результаты экспериментов приведены в таблице. Селективность по ароматическим углеводородам вычислена как выход ароматических углеводородов на превращенные пропан и бутан. Конверсия активных компонентов сырья и селективность процесса по ароматическим углеводородам в примерах 1-8 приведены по результатам анализа продуктов за указанную продолжительность пробега. Продолжительность пробега в примерах 1 и 2 равна периоду работы катализатора с конверсией пропана не ниже 48% и 35% соответственно. Выход кокса (в % м. на катализатор) в примерах 3-8 приведен за определенный период работы катализатора.

В примерах 1-4 в качестве активного сырья использована пропановая фракция и в качестве разбавителя в примерах 1 и 3 - метан. Содержание пропана в сырьевой смеси в примерах 1 и 3 - 60% об. и 25,4% об. соответственно. В примерах 5 и 6 использована бутановая фракция и в качестве разбавителя в примере 5 - водород и метан при объемном отношении 3,9:1. Содержание бутанов в сырьевой смеси в примере 5 - 55,5% об. В примере 7 ароматические углеводороды получают из фракции углеводородов C_1 - C_4 , в которой содержится 6% об. пропана и бутана, а разбавителями являются метан и этан.

Результаты экспериментов приведены в таблице. Селективность по ароматическим углеводородам вычислена как выход ароматических углеводородов на превращенные пропан и бутан. Конверсия активных компонентов сырья и селективность процесса по ароматическим углеводородам в примерах 1-6 приведены по результатам анализа продуктов за указанную продолжительность пробега. Продолжительность пробега в примерах 1 и 2 равна периоду работы катализатора с конверсией пропана не ниже 35% и

48% соответственно. Выход кокса (в % м. на катализатор) в примерах 3-6 приведен за определенный период работы катализатора.

Примеры 1-6 демонстрируют увеличение стабильности работы катализатора и снижение выхода кокса при разбавлении пропана и/или бутана метаном, этаном и водородом.

5 Снижение парциального давления активных компонентов ($P_{\text{акт.компл}}$) в примерах с разбавленным сырьем приводит к увеличению селективности процесса по ароматическим углеводородам.

10 Пример 7 демонстрирует продолжительность пробега катализатора с повышением температуры на разбавленном сырье, содержащем пропан и бутан, при высокой селективности процесса и высокой степени конверсии сырья.

Таблица											
№ примера	Катализатор	ОСПС акт. комп. сырья, ч ⁻¹	ОСПС разбавл. сырья, ч ⁻¹	$P_{\text{акт.компл}}$, МПа	$P_{\text{общее}}$, МПа	Т, °С	Конверсия, %		Селективность по Аг, %	Выход кокса, % м. на кат-р	Продолжит. пробега, час
							C ₃	C ₄			
1	С	180	300	0,06	0,10	550	35,5		55,6		22
2	С	180		0,10	0,10	550	48,3		45,1		16
3	А	254	1000	0,76	3,00	600	90,1		36,3	6,5	15
4	А	254		0,76	0,76	600	90,7		36,6	9,1	15
5	В	500	900	0,44	0,80	525		51,7	47,8	7,3	10
6	В	500		0,80	0,80	525		63,5	46,1	8,1	10
7	А	19,2	320	0,09	1,50	480-600	5-84	выше 96	60-71		830

Формула изобретения

25 1. Способ повышения стабильности работы катализатора, содержащего цеолит группы пентасилов, при контакте с сырьем, содержащим пропан и/или бутан, в условиях образования ароматических углеводородов, включающий введение в сырье разбавителя, отличающийся тем, что контакт катализаторов с сырьем осуществляется при температуре 480-600°С, давлении 0,1-3 МПа и объемном расходе сырья 300-1000 ч⁻¹, в качестве

30 разбавителя используют метан и/или этан, содержание пропана и/или бутана в сырье составляет 6-60 об.% и парциальное давление пропана и/или бутана не превышает 0,8 МПа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве разбавителя используют сухой водородсодержащий газ, образующийся при контакте сырья с катализатором.