(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

(19) Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности
Международное бюро

(43) Дата международной публикации
06 августа 2015 (06.08.2015)

WIPO | PCT

(10) Номер международной публикации
WO 2015/115932 A1

(51) Международная патентная классификация:
B01J 29/40 (2006.01) *B01J 21/10* (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) *C10G 35/095* (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2014/000953

(22) Дата международной подачи:
17 декабря 2014 (17.12.2014)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2014102625 28 января 2014 (28.01.2014) RU

(71) Заявитель: **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "НОВЫЕ ГАЗОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ-СИНТЕЗ" (LIMITED LIABILITY COMPANY "NEW GAS TECHNOLOGIES-SYNTHESIS")** [RU/RU]; ул. Знаменка, 7, стр. 3 Москва, 119019, Moscow (RU).

(72) Изобретатели: **ЛИЩИНЕР, Иосиф Израилевич (LISHCHINER, Iosif Izrailevich)**; ул. Люсиновская, 36/50, кв. 77 Москва, 115093, Moscow (RU). **МАЛОВА, Ольга Васильевна (MALOVA, Olga Vasilyevna)**; ул. Салтыковская, 29, корп. 1, кв. 19 Москва, 111672, Moscow (RU). **ТАРАСОВ, Андрей Леонидович (TARASOV, Andrey Leonidovich)**; Севастопольский проспект, 12, корп. 4, кв. 1 Москва, 117447, Moscow (RU).

(81) Указанные государства *(если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства *(если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларации в соответствии с правилом 4.17:

— *касающаяся права заявителя падавать заявку на патент и получать его (правило 4.17 (ii))*

— *касающаяся права испрашивать приоритет предшествующей заявки (правило 4.17 (iii))*

— *об авторстве изобретения (правило 4.17 (iv))*

[продолжение на следующей странице]

(54) **Title**: CATALYST AND METHOD FOR AROMATIZATION OF C3-C4 GASES, LIGHT HYDROCARBON FRACTIONS AND ALIPHATIC ALCOHOLS, AS WELL AS MIXTURES THEREOF

(54) **Название изобретения** : КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ АРОМАТИЗАЦИИ С3-С4 ГАЗОВ, ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ И АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ, А ТАКЖЕ ИХ СМЕСЕЙ

(57) **Abstract**: The invention relates to hydrocarbon feedstock processing technology, in particular, to catalysts and technology for aromatization of C_3-C_4 hydrocarbon gases, light low-octane hydrocarbon fractions and oxygen-containing compounds (C_1-C_3 aliphatic alcohols), as well as mixtures thereof resulting in producing an aromatic hydrocarbon concentrate (AHCC). The catalyst comprises a mechanical mixture of 2 zeolites, one of which is characterized by the silica/alumina ratio SiO_2/Al_2O_3=20, pre-treated with an aqueous alkali solution and modified with oxides of rare-earth elements used in the amount from 0.5 to 2.0 wt% based on the weight of the first zeolite. The second zeolite is characterized by the silica/alumina ratio SiO_2/Al_2O_3=82, comprises sodium oxide residual amounts of 0.04 wt% based on the weight of the second zeolite, and is modified with magnesium oxide in the amount from 0.5 to 5.0 wt% based on the weight of the second zeolite. Furthermore, the zeolites are used in the weight ratio from 1.7:1 to 2.8:1, wherein a binder comprises at least silicon oxide and is used in the amount from 20 to 25 wt% based on the weight of the catalyst. The process is carried out using the proposed catalyst in an isothermal reactor without recirculation of gases from a separation stage, by contacting a fixed catalyst bed with a gaseous feedstock, which was evaporated and heated in a preheater. The technical result consists in achieving a higher aromatic hydrocarbon yield while ensuring almost complete conversion of the HC feedstock and oxygenates, an increased selectivity with respect to forming xylols as part of an AHCC, while simultaneously simplifying the technological setup of the process by virtue of using a reduced (*inter alia*, atmospheric) pressure.

(57) **Реферат**: Изобретение относится к технологии переработки углеводородного сырья, в частности к катализаторам и технологии ароматизации углеводородных газов C_3-C_4, легких низкооктановых углеводородных фракций и кислородсодержащих соединений (алифатических

[продолжение на следующей странице]

WO 2015/115932 A1

Опубликована:

— *с отчётом о международном поиске (статья 21.3)*

спиртов C_1-C_3,), а также их смесей с получением концентрата ароматических углеводородов (КАУ). Катализатор содержит механическую смесь 2-х цеолитов, первый из которых охарактеризован силикатным модулем SiO_2/Al_2O_3=20, предварительно обработан водным раствором щелочи и модифицирован оксидами редкоземельных элементов в количестве от 0,5 до 2,0 мас. % от массы первого цеолита, а второй охарактеризован силикатным модулем SiO_2/Al_2O_3=82, содержит остаточные количества оксида натрия 0,04 мас. % от массы второго целоита, модифицирован оксидом магния в количестве от 0,5 до 5,0 мас. % от массы второго цеолита, причем цеолиты использованы в массовом соотношении от 1,7/1 до 2,8/1, а связующее содержит, по меньшей мере, оксид кремния и использовано в количестве от 20 до 25 мас. % от массы катализатора. Процесс проводят с использованием разработанного катализатора в изотермическом реакторе без использования рециркуляции газов сепарации путем контактирования стационарного слоя катализатора с испаренным и нагретым в преднагревателе газообразным сырьем. Технический результат - достижение более высокого выхода АрУ при практически полной конверсии у/в сырья и оксигенатов, повышенной селективности в отношении образования ксилолов в составе КАУ, при одновременном упрощении технологического оформления процесса за счет использования пониженного (в т.ч., атмосферного) давления.

КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ АРОМАТИЗАЦИИ C_3-C_4 ГАЗОВ, ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ И АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ, А ТАКЖЕ ИХ СМЕСЕЙ.

Изобретение относится к технологии переработки углеводородного сырья, в частности к катализаторам и технологии ароматизации углеводородных газов C_3-C_4, легких низкооктановых углеводородных фракций (в частности, широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), газовых конденсатов и прямогонных бензинов, а также легкой нафты процесса Фишера-Тропша и др.) и кислородсодержащих соединений (алифатических спиртов C_1-C_3,), а также их смесей с получением концентрата ароматических углеводородов (КАУ).

Изобретение может быть использовано в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности для компаундирования прямогонных бензинов получаемым высокооктановым КАУ, а также для получения индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов), выделенных при ректификации КАУ и являющихся широко востребованными растворителями и реагентами для получения более сложных органических веществ, например, кумола.

В традиционных способах ароматизации носителем тепловой энергии, необходимой для осуществления реакции образования ароматических углеводородов, является сырье. Для достижения высокой степени конверсии сырья необходимо его значительное перегревание относительно температуры реакции, что приводит к быстрому закоксованию катализатора и труб теплообменников. В настоящем изобретении проблема энергетического обеспечения эндотермической реакции ароматизации парафиновых углеводородов (у/в) решена непосредственным введением в зону реакции оксигенатов (алифатических спиртов C_1-C_3), при дегидратации которых выделяется тепловая энергия, необходимая для обеспечения высокой степени превращения у/в сырья в ароматические углеводороды (АрУ).

Попытки реализовать процесс ароматизации легких парафиновых углеводородов были предприняты в начале 1990 годов. Наиболее известной и проработанной среди остальных является процесс «Циклар», совместная разработка «Бритиш Петролеум» и «Юниверсал Ойл Продактс». Для процесса используется установка с движущимся слоем катализатора, разработка фирмы «Юниверсал Ойл Продактс», с регенерацией закоксованного катализатора вне

реактора и рециркуляцией не превращенных продуктов. Для отделения водорода в этом процессе предлагается использование криогенной секции. В качестве сырья используют сжиженные нефтяные газы, в основном, пропан и бутаны. Выход ароматических углеводородов по превращенному сырью составляет 55-63% по весу в зависимости от состава сырья. Данный процесс был доведен до опытно-промышленного уровня и затем был законсервирован в связи с экономической нецелесообразностью его промышленной реализации.

В патенте РФ №2377230 описан способ ароматизации легких алканов, содержащих от одного до четырех углеродных атомов, заключающийся в контактировании газового сырья с катализатором Pt/ZSM-5, содержащим платину, осажденную на MFI цеолит, решетка которого состоит из алюминия, кремния и кислорода. Использование данного катализатора в процессе ароматизации алканов подавляет образование метана и повышает селективность по бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК). Высокое содержание этана относительно количества метана в легкой газовой фракции позволяет использовать отходящий газ в качестве сырья для установки крекинга.

Процесс ароматизации легких парафиновых углеводородов C_5-C_7 также, как и в случае пропан-бутановой фракции, основан на протекании реакций: крекинга, олигомеризации, диспропорционирования, дегидроциклизации, деалкилирования. В результате протекания реакции крекинга образуются олефины C_2-C_4, которые вступают в реакции олигомеризации с образованием олефиновых углеводородов C_6-C_{12}, которые в дальнейшем в ходе реакции дегидроциклизации образуют ароматические углеводороды.

В патенте РФ №2163623 низкооктановые прямогонные бензиновые фракции подвергают риформингу в присутствии одно- или двухатомных спиртов, взятых в количестве 0,2-5,0 масс. %. Катализатором процесса является механическая смесь двух катализаторов - цеолитсодержащего катализатора и алюмокобальт(никель)-молибденового оксидного катализатора. Процесс проводят при 460-510°С и объемной скорости подачи сырья 0,3-0,9 $ч^{-1}$. Преимуществом указанного способа является возможность существенного (на 10-15 пунктов) увеличения октанового числа бензинов, однако недостатками указанного способа является высокая температура процесса, невысокая производительность из-за низкой объемной скорости подачи сырья и высокая чувствительность оксидного катализатора к серусодержащим примесям.

В патенте РФ №2337127 описан способ каталитического риформинга бензиновых фракций в присутствии водородсодержащего газа в системе из нескольких последовательно соединенных реакторов с платинусодержащими катализаторами при повышенном давлении и температуре, который осуществляют в три стадии. На первой стадии проводят ароматизацию циклоалканов и алканов контактированием углеводородных компонентов с алюмоплатинорениевым катализатором при массовой скорости подачи сырья в расчете на массу катализатора 4-8 $час^{-1}$ и температуре 460-480°С, на второй стадии проводят гидроизомеризацию аренов, циклоалканов и алканов на цирконосульфатном катализаторе, содержащем платину, при массовой скорости подачи сырья в расчете на массу катализатора не менее 8 $час^{-1}$ и температуре 150-200°С, и на третьей стадии вновь проводят ароматизацию циклоалканов на алюмоплатинорениевом катализаторе при массовой скорости подачи сырья также не менее 8 $час^{-1}$ и температуре 360-400°С, при этом давление на входе системы реакторов риформинга составляет 1,5 МПа, а водородсодержащий газ поступает на вход системы реакторов в количестве, соответствующем мольному отношению водород/сырье не менее 8. Недостатками указанного способа являются использование дорогостоящих катализаторв, содержащих благородные металлы, а также сложность технологической схемы, поскольку предлагается использовать нескольких последовательно соединенных реакторов работающих при повышенном давлении.

В патенте РФ №2307117 описан способ получения катализатора ароматизации и способ ароматизации алканов, имеющих от двух до шести атомов углерода в молекуле. Описан способ ароматизации углеводородов, заключающийся в том, что а) контактируют алкан, содержащий от 2 до 6 атомов углерода в молекуле, по меньшей мере, с одним катализатором, содержащим алюминий-кремний-германиевый цеолит, на который осаждена платина; и б) выделяют продукт ароматизации. Описан способ синтеза алюминий-кремний-германий-платинового цеолитного катализатора, заключающийся в том, что он содержит следующие стадии: 1) получают цеолит, содержащий алюминий, кремний и германий; 2) осаждают платину на микропористый алюминий-кремний-германиевый цеолит; и 3) прокаливают цеолит. Описан также способ предварительной обработки катализатора для ароматизации углеводородов, который заключается в том, что содержит следующие стадии: 1) на алюминий-кремний-германиевый цеолит осаждают платину; 2) катализатор дополнительно обрабатывают водородом и

далее соединением серы; и 3) катализатор второй раз обрабатывают водородом. Технический эффект - повышенная стабильность катализатора. Однако существенным недостатком этого и других традиционных способов ароматизации (риформинга) является низкий выход АрУ и использование в составе катализаторов благородных металлов.

В патенте РФ №2372988 описан катализатор для превращения алифатических углеводородов C_2-C_{12} и/или алифатических кислородсодержащих соединений C_1-C_{12} в высокооктановый бензин или ароматические углеводороды, включающий цеолит типа пентасила, промотор ароматизации - цинк и связующее. Указанный цеолит характеризуется величиной мольного отношения SiO_2/A_2O_3 в диапазоне 20-80 с остаточным содержанием ионов натрия менее 0,1%, промотор ароматизации введен любым из известных методов при следующем соотношении компонентов: цеолит - 30,0-90,0 мас.%; цинк - 0,5-8,0 мас.%; связующее - остальное, при этом катализатор дополнительно обработан раствором фторида аммония после введения в него цинка.

Технический эффект - создание высокоактивного и стабильного катализатора, обеспечивающего переработку широкого спектра углеводородсодержащего сырья. Недостатком указанного катализатора является быстрое падение его активности и, как следствие, необходимость в частых окислительных регенерациях катализатора.

Аналогом разработанного способа является патент РФ №2440189, в котором описан похожий катализатор получения высокооктановых бензинов с низким содержанием бензола и дурола, в котором увеличение октановых характеристик конечного бензина достигается в ходе ароматизации парафиновых у/в в исходном сырье с получением высокооктановой фракции ароматических у/в (ФАУ). В качестве катализатора используется механическая смесь цеолита типа пентасила с силикатным модулем SiO_2/Al_2O_3=18-25, не содержащего модификаторов, предварительно обработанного водным раствором щелочи, и цеолита типа пентасила с силикатным модулем SiO_2/Al_2O_3=70-90, модифицированного оксидом магния в количестве 0,5-3,0 мас.%, взятых в соотношении от 1/1 до 1/10, а также связующее в количестве от 20 до 25 мас.% от массы катализатора. Описан также способ получения высокооктановых бензинов с высоким (до 50% мас.) содержанием ароматики. Катализатор нагревают в изотермическом реакторе с тепловыми трубами до температуры 280-320°С, а процесс контактирования сырья с катализатором, нагретым в изотермическом

реакторе с тепловыми трубами, осуществляют при давлении 0,1-1 МПа при подаче в реактор сырья с объемной скоростью подачи 1-5 $ч^{-1}$ (по жидкости) и инертного газа при объемной скорости подачи инертного газа 1000-10000 $ч^{-1}$ после испарения сырья в преднагревателе. Существенным недостатком предлагаемого способа является то, что для последующего получения индивидуальных АрУ (бензола, толуола, ксилолов) из бензина с содержанием АрУ не выше 50,2% требуется достаточно сложная экстракционная ректификация, поскольку в составе ФАУ присутствуют алифатические у/в.

Наиболее близким аналогом разработанного изобретения является патент РФ №2277524, характеризующий способ получения ароматических углеводородов из углеводородного сырья, содержащего алифатические углеводороды. При реализации способа использован катализатор, приготовленный по патенту РФ №2165293, который имеет следующий состав в мас.%: цеолит группы пентасилов (SiO_2/Al_2O_3=60, содержание оксида натрия менее 0,1 мас.%) - 62; оксид цинка - 1,8; оксид церия - 0,3; оксид лантана - 1,5; оксид магния - 0,2; оксид алюминия - 34,2. Способ ароматизации включает конверсию сырья (пропан-бутановая фракция, содержащая 0,8 мас.% этана, 14,0 мас.% пропана, 1,5 мас.% изо-бутана и 80,6 мас.% н-бутана и 3,1 мас.% пентана) при его контакте с катализатором, размещенным в двух зонах, отличающихся условиями конверсии алифатических углеводородов в ароматические, и для выделения из полученных продуктов углеводородов C_{5+} (КАУ), содержащих ароматические углеводороды, сырье направляют в низкотемпературную зону конверсии более активных алифатических углеводородов, из полученного продукта выделяют поток углеводородов C_{5+}, а остальные углеводороды продукта низкотемпературной зоны направляют в высокотемпературную зону конверсии менее активных алифатических углеводородов. Выход КАУ за один проход сырья не превышает 38,4%, при этом содержание ксилолов в КАУ составляет 21,8%. При использовании же рециркуляция газов сепарации (в потоке 13) с выходом 52,6% на сырье получается КАУ с общим содержанием ароматики 94,1% (бензол 14,1%, толуол 45,3%, ксилолы 23,0%, C_{9+} 10,7%).

Недостатком предлагаемого способа является очень высокая температура нагрева сырья в рекуперационных теплообменниках и печи (до 575°С), что приводит к коксованию теплообменников, а также высокая температура самого процесса (520-550^{0}С). Следует отметить также сложное аппаратурное оформление процесса, поскольку в 2-х зонах реакции (реакторах) используется повышенное давление (0,8-

2,0 МПа), а также рециркуляция газов сепарации. Кроме этого, без использования рециркуляции газов для сырья, содержащего 85 мас.% углеводородов C_{4+}, наблюдается низкий выход АрУ.

Техническая задача, решаемая посредством настоящего изобретения, состоит в создании высокоэффективного катализатора ароматизации у/в сырья и алифатических спиртов, обеспечивающего повышенный выход АрУ в образующемся КАУ, а также в разработке более простого и менее энергозатратного способа ароматизации C_3-C_4 газов, легких низкооктановых углеводородных фракций в смесях с алифатическими спиртами C_1-C_3, отличающемся повышенным содержанием высоковостребованных ксилолов.

Технический результат, получаемый при реализации предлагаемого изобретения, состоит в достижении более высокого выхода АрУ при практически полной конверсии у/в сырья и оксигенатов, повышенной селективности в отношении образования ксилолов в составе КАУ, при одновременном упрощении технологического оформления процесса за счет использования пониженного (в т.ч., атмосферного) давления.

Кроме этого, за счет использования в составе у/в сырья дополнительного количества алифатических спиртов, а также более высоких объемных скоростей подачи газового сырья достигаются высокие значения производительности по АрУ.

Для достижения указанного технического результата предложен катализатор, который содержит механическую смесь 2-х цеолитов типа пентасила с различным силикатным модулем: 1) цеолита с SiO_2/Al_2O_3=20, предварительно обработанного водным раствором щелочи, модифицированного оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ) - 0,5-2,0 мас.% от массы первого цеолита и 2) цеолита с SiO_2/Al_2O_3=82, модифицированного оксидом магния - 0,5-5,0 мас.% от массы второго цеолита, взятых в массовом соотношении от 1,7/1 до 2,8/1, а остальное связующее (предпочтительно, оксид кремния, возможно с добавкой оксида алюминия в количестве до 25 мас.% от массы связующего), в количестве от 20 до 25 мас.% от массы катализатора.

Предварительная обработка щелочью и модифицирование цеолитов оксидами магния и РЗЭ проводили при комнатной температуре в ходе пропитки цеолитов (по влагоемкости) водными растворами щелочи (NaOH), нитратов магния или РЗЭ.

Отличительной особенностью катализатора является то, что в предлагаемом катализаторе в составе механической смеси 2-х цеолитов типа

пентасила преобладает низкомодульный цеолит с SiO_2/Al_2O_3=20, обладающий повышенной кислотностью, которая при повышенных температурах процесса способствует более полной ароматизации у/в части сырья с образованием КАУ, а также то, что комбинированный алюмосиликатный катализатор одновременно обладает активностью в реакциях ароматизации и одновременно в реакциях алкилирования бензола олефинами C_2-C_4, образующимися (in suti) в ходе превращения оксигенатов, что приводит к получению КАУ с повышенным содержанием ксилолов.

Предпочтительное использование в качестве связующего для катализатора оксида кремния, не обладающего кислотными свойствами, по сравнению с используемым в изобретении – прототипе оксидом алюминия, отличает катализатор существенно меньшей активностью в реакциях крекинга и приводит к большей селективности по АрУ. Помимо этого, катализатор обладает большей механической прочностью при работе в области высоких температурах в присутствии реакционной воды.

Для достижения указанного технического результата предложено использовать предлагаемый в изобретении способ ароматизации C_3-C_4 газов, низкооктановых углеводородных фракций и алифатических спиртов, а также их смесей, согласно которому катализатор, указанного выше состава, нагревают в изотермическом реакторе (см. ближайший аналог) до температуры 400-500^{0}C, а процесс контактирования испаренного в преднагревателе и нагретого до температуры 150-250^{0}C газообразного сырья с катализатором осуществляют как при атмосферном, так и повышенном давлении (до 18 атм) при объемной скорости подачи 300-1500 ч$^{-1}$ (по газу).

Использование смесей алифатических спиртов и углеводородного сырья способствует тому, что процесс ароматизации протекает в более мягких условиях, поскольку тепловая энергия, выделяющаяся в ходе протекающих и сопровождающих процесс ароматизации экзотермических реакций превращения диметилового эфира (ДМЭ) (промежуточного продукта, образующегося в ходе дегидратации спиртов) в олефины, олигомеризации олефинов и алкилирования низшей ароматики оксигенатами и образующимися из оксигенатов олефинами), идет на подпитку эндотермической реакции ароматизации углеводородов. В результате этого, а также за счет присутствия в реакционной смеси воды, образующейся при дегидратации спиртов, происходит существенное снижение

метано- и коксообразования, что приводит к увеличению срока стабильной работы катализатора.

Кроме этого, превращение сырья за один проход и отсутствие в предлагаемом способе рециркуляции газов сепарации существенно снижает затраты на проведение процесса.

Отличительной особенностью предлагаемого способа ароматизации является также более широкий спектр у/в сырья, в качестве которого может использоваться смесь парафиновых и олефиновых C_3-C_4 газов, ШФЛУ, различных бензинов (н.к-200^{0}С) и оксигенатов, а также смесей у/в с оксигенатами (алифатическими спиртами C_1-C_3) с содержанием оксигенатов от 10 до 50% об.

Предлагаемый способ может быть использован в местах, где имеются газоконденсатные месторождения, попутный нефтяной газ, а также источники низкооктановых бензинов и отходы спиртовых производств. Получаемый по предлагаемому способу КАУ может быть использован для получения индивидуальных АрУ (в т.ч. востребованных ксилолов) с дальнейшим их использованием в процессах химического синтеза.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами:

Пример 1. Катализатор, содержит механическую смесь 2-х цеолитов – 75 мас.% в составе катализатора: 1) цеолита с силикатным модулем SiO_2/Al_2O_3=20, предварительно обработанного водным раствором щелочи (содержание Na_2O – 0,5% мас. в расчете на этот цеолит) и модифицированного оксидом лантана - 2,0 мас.%, и 2) цеолита с SiO_2/Al_2O_3=82 с остаточным количеством оксида натрия 0,04 мас.%, модифицированного оксидом магния - 0,5 мас.%, взятых в соотношении 2,8/1; остальное связующее - 25 мас.% оксида кремния.

Пример 2. Катализатор, содержит механическую смесь 2-х цеолитов - 80 мас.% в составе катализатора: 1) цеолита с силикатным модулем SiO_2/Al_2O_3=20, предварительно обработанного водным раствором щелочи (содержание Na_2O – 0,5% мас. в расчете на этот цеолит) и модифицированного оксидом церия – 0,5 мас.%, и 2) цеолита с SiO_2/Al_2O_3=82 с остаточным количеством оксида натрия 0,04 мас.%, модифицированного оксидом магния – 5,0 мас.%, взятых в соотношении 1,7/1; остальное связующее - 20 мас.% (смесь оксида алюминия и оксида кремния, взятых в массовом соотношении 1/4).

Примеры 3-9. Процесс осуществляли в проточном изотермическом реакторе с электрообогревом при давлении в диапазоне 1-18 атм, при контактировании 100 см^3 катализатора, полученного по примерам 1 и 2 (высота слоя

катализатора 25 см) и нагретого до температур 400-500^{0}С, с сырьевым газом, представляющим собой нагретые в преднагревателе до 150-250^{0}С у/в газы C_3-C_4, различные низкооктановые углеводородные фракции (ШФЛУ) или бензины и оксигенаты (метанол, этанол, изопропанол), а также смеси у/в со спиртами, при объемной скорости подачи газового сырья 300-1500 ч$^{-1}$.

Полученный в ходе реакции КАУ накапливали в течение 24 часов, а затем хроматографически определяли его состав по ASTM 6729. В примерах № 6 и 10 (сравнительном) время проведения непрерывных экспериментов составило 300 часов.

Углеводородный состав сырья приведен в таблице 1.

Пример 10 (сравнительный). Процесс осуществляли по примеру 3, за исключением того, что процесс проводили при температуре 520^{0}С и давлении 8 атм (как в изобретении прототипе), а в качестве сырья использовали ПБФ без добавок оксигената (метанола).

Таблица 1.

Состав, % мас.	Широкая фракция легких у/в (ШФЛУ)	Пропан-бутановая ф-я (ПБФ)	Смесь ППФ+ББФ (50/50 об.)
метан	0,1	-	
этан	3,4	0,3	
пропан	26,2	38,6	3,4
пропилен	-		28,5
изобутан	12,2	20,7	29,6
н-бутан	25,0	35,9	6,8
бутилены	-		31,7
изопентаны	10,3		
циклопентан	0,8		
н-пентан	10,5	4,1	
н-гексан	3,0	0,4	
изогексаны	3,8		
циклогексаны	0,9		
гептаны	2,9		
октаны	0,9		
ИТОГО	**100**	**100**	**100**

В таблице 2 представлены конкретные данные о превращении различных видов газового, жидкого низкооктанового углеводородного сырья и алифатических спиртов, а также их смесей в зависимости от условий проведения процесса ароматизации.

Таблица 2. Материальные балансы ароматизации.

Пример №	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**9**	**10** (срав)
Катализатор по примеру №	1	2	1	1	1	2	2
Температура, °С	500	490	400	500	480	450	520
Давление, атм	18	8	4	6	1	6	8
Объемная скорость подачи по газу, $ч^{-1}$	300	1000	500	300	300	1500	300
Состав сырья, об.%							
Н-бутан	100						
ШФЛУ		100			75		
метанол			100	30	25		
ПБФ				70			100
ППФ+ББФ (50/50 об.)						80	
изопропанол						20	
ИТОГО:	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
Конверсия оксигенатов, %	-	-	100	100	100	99,8	-
Выход КАУ за проход сырья (на у/в часть сырья*),% мас.	34,6	46,4	50,5*	38,1*	52,2*	78,2*	29,2
Состав газа, % мас.							
CH4	17,3	6,8	17,1	14,3	10,0	6,8	43,7
C_2H_6	18,2	25,9	5,0	10,6	17,3	20,8	24,6
C_2H_4	0,1	0,3	11,5	5,8	5,9	3,3	след
C_3H_8	35,7	37,1	26,4	32,2	31,8	32,1	25,0
C_3H_6	0,2	0,5	12,0	8,1	6,3	4,5	0,2
i-C_4H_{10}	2,0	10,5	8,9	5,5	9,7	10,5	1,1
n-C_4H_{10}	23,7	15,0	12,6	18,2	13,8	18,3	1,9
C_4H_8	0,2	0,8	4,2	2,2	2,5	2,7	0,1
H_2	2,6	3,1	1,7	2,9	2,6	1,0	3,4
CO_x	-	-	0,6	0,2	0,1	-	-
Итого, % мас,	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**

Пример №	3	4	5	6	7	9	10 (срав)
Состав КАУ, % мас., в т.ч.:							
алифатика	0,9	19,2	0,8	0,4	1,2	8,2	0,9
бензол	14,9	12,0	7,5	8,2	7,8	6,1	21,0
толуол	30,1	30,8	36,4	27,8	24,8	32,2	37,1
ксилолы + этилбензол	31,9	22,8	44,6	41,6	38,1	36,4	22,7
алкилароматика C_{9+}	22,2	15,2	10,7	22,0	28,1	18,1	18,3
Итого АрУ в составе КАУ:	99,1	80,8	99,2	99,6	98,8	91,8	99,1
Время 20% снижения выхода АрУ, ч				270			185

*- поскольку в составе сырья используются оксигенаты (спирты), содержащие в своем составе кислород) выход КАУ расчитывается на у/в часть сырья (как пример, в молекуле метанола - CH_3OH углеводородная часть это - CH_2, т,е она составляет 43,8 мас.%).

Технический результат, полученный при реализации предлагаемого изобретения состоит в достижении повышенного выхода КАУ (за один проход сырья без рециркуляции газов сепарации) и селективности по ксилолам. Так, при сравнении показателей реакции ароматизации ПБФ по предлагаемому способу (пример №6) с добавлением к у/в сырью оксигената (метанола) и по прототипу (сравнительный пример №10, без добавок оксигенатов) видно, что на предлагаемом в настоящем изобретении катализаторе при более низкой температуре (500 вместо 520^{0}С) и давлении (6 вместо 8 атм) достигается более высокий выход КАУ за один проход сырья (38,1% против 29,2%). Кроме этого, в составе АрУ по предлагаемому способу преобладают широко востребованные ксилолы (концентрация ароматической фракции C_8 в составе КАУ до 41,6 %), в то время как в примере №10 ее концентрация не превышает 22,7%.

Аналогичная картина наблюдается и при ароматизации ШФЛУ. Из сравнения примеров № 7 и 4 видно, что добавка к у/в сырью 25 об.% метанола приводит к увеличению выхода КАУ на 5,8%, при этом концентрация фракции C_8, содержащей ксилолы, в составе КАУ возрастает с 22,8 до 38,1%, при этом используется атмосферное давление, а температура процесса в примере №7 (с добавлением оксигената) на 10^{0}С ниже. Следует отметить, что при совместной переработке олефинсодержащей смесевой фракций (ППФ+ББФ) и изопропанола (пример №9)

уже при достаточно низкой температуре 450^{0}С выход КАУ достигает значения 78,2%.

Существенным результатом предлагаемого изобретения является то, что в результате смешения газообразного газообразного у/в сырья с оксигенатами отпадает необходимость его предварительного перегрева до температур около 550-575^{0}С, как это делается в изобретении-прототипе при ароматизации ПБФ, поскольку в ходе превращения оксигенатов выделяется дополнительное, необходимое для проведения реакции ароматизации тепло. Потоки сырья на входе в реактор следует подогревать лишь до 150-250^{0}С, а это можно обеспечить рекуперацией тепла от горячего газового потока продукта на выходе из реактора, что позволяет отказаться от использования многосекционных печей (огневых подогревателей).

В предлагаемом способе отпадает необходимость превращения индивидуальных у/в C_{3+} и C_{5+} в отдельных последовательных зонах с различным температурным режимом, а также необходимость рециркуляции газов. Это приводит к существенному снижению энергозатрат при одновременном упрощении технологического оформления процесса.

Кроме того, в предлагаемом способе ароматизации C_3-C_4 газов, низкооктановых углеводородных фракций и алифатических спиртов, а также их смесей существенно возрастает срок стабильной работы катализатора, поскольку в ходе превращения оксигенатов образуется реакционная вода, а процесс протекает в более мягких условиях (температура, давление). Об этом свидетельствует представленное в табл. 2 время 20% снижения выхода АрУ, которое по предлагаемому способу возрастает, как минимум, в 1,5 раза.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор ароматизации C_3-C_4 газов, легких углеводородных фракций и алифатических спиртов, а также их смесей, содержащий цеолиты группы пентасилов, отличающийся тем, что он содержит механическую смесь 2-х цеолитов, первый из которых охарактеризован силикатным модулем SiO_2/Al_2O_3=20, предварительно обработан водным раствором щелочи и модифицирован оксидами редкоземельных элементов в количестве от 0,5 до 2,0 мас.% от массы первого цеолита, а второй охарактеризован силикатным модулем SiO_2/Al_2O_3=82, содержит остаточные количества оксида натрия 0,04 мас.% от массы второго целоита, модифицирован оксидом магния в количестве от 0,5 до 5,0 мас.% от массы второго цеолита, причем цеолиты использованы в массовом соотношении от 1,7/1 до 2,8/1, а связующее содержит, по меньшей мере, оксид кремния и использовано в количестве от 20 до 25 мас.% от массы катализатора.

2. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что связующее дополнительно содержит оксид алюминия в количестве не свыше 25 мас.% от массы связующего.

3. Способ ароматизации C_3-C_4 газов, низкооктановых углеводородных фракций и алифатических спиртов, а также их смесей, включающий стадию контактирования нагретого газообразного сырья с цеолитсодержащим катализатором при повышенном давлении и температуре, отличающийся тем, что используют катализатор по п.1, и процесс проводят в изотермическом реакторе при температуре катализатора 400-500^{0}C в диапазоне давлений от 1,0 до 18 атм. без использования рециркуляции газов сепарации путем контактирования стационарного слоя катализатора с испаренным и нагретым в преднагревателе до температуры 150-250^{0}C газообразным сырьем при объемной скорости его подачи 300 – 1500 ч$^{-1}$.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве сырья используют смесь парафиновых и олефиновых C_3-C_4 газов, широкую фракцию легких углеводородов, различных бензинов с н.к-200^{0}C и оксигенатов, а также смесей углеводородов с оксигенатами, в качестве которых используют алифатические спирты C_1-C_3 с содержанием оксигенатов от 10 до 50% об.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2014/000953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J 29/40 (2006.01); B01J 29/80 (2006.01); B01J 23/10 (2006.01); B01J 21/10 (2006.01); B01J 21/06 (2006.01); C10G 35/095 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J 29/40, 29/80, 23/10, 21/10, 21/12, C07C 1/20, C10G 35/095, B01J 21/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EAPATIS, Espacenet, Google, PatSearch (RUPTO internal), RUPAT, Patentscope, VINITI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2429910 C1 (TARASOV ANDREI LEONIDOVICH et al.) 27.09.2011, the claims	1-4
A	RU 2440189 C1 (OTKRYTOE AKTSIONERNOE OBSCHESTVO "GTL") 20.01.2012, the claims	1-4
A	RU 2165293 C1 (FALKEVICH GENRIKH SEMENOVICH et al.) 20.04.2001, the claims	1-4
A	CN 1103105 A (PETROCHEMICAL INDUSTRY SCIENCE et al.) 31.05.1995, the abstract	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 March 2015 (19.03.2015)	26 March 2015 (26.03.2015)
Name and mailing address of the ISA/ RU Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2014/000953

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ
(см. дополнительный лист)

Согласно Международной патентной классификации МПК

B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА

Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)

B01J 29/40, 29/80, 23/10, 21/10, 21/12, C07C 1/20, C10G 35/095, B01J 21/06

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

EAPATIS, Espacenet, Google, PatSearch (RUPTO internal), RUPAT, Patentscope, ВИНИТИ (VINITI)

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2429910 C1 (ТАРАСОВ АНДРЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ и др.) 27.09.2011, формула	1-4
A	RU 2440189 C1 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "GTL") 20.01.2012, формула	1-4
A	RU 2165293 C1 (ФАЛЬКЕВИЧ ГЕНРИХ СЕМЕНОВИЧ и др.) 20.04.2001, формула	1-4
A	CN 1103105 A (PETROCHEMICAL INDUSTRY SCIENCE et al.) 31.05.1995, реферат	1-4

☐ последующие документы указаны в продолжении графы C.

☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"A" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным

"E" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее

"L" документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)

"O" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.

"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

"T" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение

"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности

"Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске
19 марта 2015 (19.03.2015)	26 марта 2015 (26.03.2015)

Наименование и адрес ISA/RU:
Федеральный институт промышленной собственности,
Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59,
ГСП-3, Россия, 125993
Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37

Уполномоченное лицо:
Н. Коханова

Телефон № 8(495)531-64-81

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ
Классификация предмета изобретения

Номер международной заявки

PCT/RU 2014/000953

B01J 29/40 *(2006.01)*
B01J 29/80 *(2006.01)*
B01J 23/10 *(2006.01)*
B01J 21/10 *(2006.01)*
B01J 21/06 *(2006.01)*
C10G 35/095 *(2006.01)*