



(51) МПК
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 9/00 (2006.01)
C10L 1/06 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2010153477/04**, **28.12.2010**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.12.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **28.12.2010**

(45) Опубликовано: **27.03.2012** Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: **RU 2160160 C1**, **10.12.2000**. **US 3894106 A**,
08.07.1975. **RU 2248341 C1**, **20.03.2005**.

Адрес для переписки:

**119526, Москва, пр-кт Вернадского, 101,
 корп.1, ИПМех РАН, патентный отдел**

(72) Автор(ы):

**Кочеткова Ирина Владиславовна (RU),
 Львов Михаил Витальевич (RU),
 Завьялов Валерий Иванович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Общество с ограниченной ответственностью
 Производственный научно-технический
 центр "ЭОН" (ООО ПНТЦ "ЭОН") (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения бензина или его компонентов с октановым числом 92-93 по исследовательскому методу из сырья, содержащего диметиловый эфир, в присутствии катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5

с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60-83$, содержащего не более 23,0% оксида алюминия, не более 0,09% оксида натрия и цинк в пределах 2-5%, при этом процесс ведут при температуре 300-400°C и давлении 2,5-4,5 МПа. Настоящий способ позволяет повысить производительность конверсии диметилового эфира в бензин. 13 пр.

RU 2 446 135 C1

RU 2 446 135 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 446 135** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 9/00 (2006.01)
C10L 1/06 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010153477/04, 28.12.2010**

(24) Effective date for property rights:
28.12.2010

Priority:

(22) Date of filing: **28.12.2010**

(45) Date of publication: **27.03.2012 Bull. 9**

Mail address:

**119526, Moskva, pr-kt Vernadskogo, 101, korp.1,
IPMekh RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Kochetkova Irina Vladislavovna (RU),
L'vov Mikhail Vital'evich (RU),
Zav'jalov Valerij Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
Proizvodstvennyj nauchno-tehnicheskij tsentr
"EhON" (OOO PNTTs "EhON") (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING LIQUID HYDROCARBONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing gasoline or components thereof with octane number 92-93 using a research method from material containing dimethyl ether, in the presence of catalysts based on zeolite ZSM-5 with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60-83$, containing not more than 23.0%

aluminium oxide, not more than 0.09% sodium oxide and zinc in the range of 2-5%, where the process is carried out at temperature 300-400°C and pressure 2.5-4.5 MPa.

EFFECT: method increases efficiency of converting dimethyl ether to gasoline.

1 cl, 13 ex

RU 2 446 135 C1

RU 2 446 135 C1

Изобретение относится к области нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, а более конкретно к области получения синтетического моторного топлива из газового углеводородного сырья.

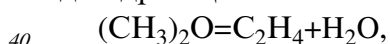
5 Проблема получения жидких продуктов различного назначения из газового углеводородного сырья уже много десятилетий находится в поле зрения исследователей практически всех промышленно развитых стран мира. Относительно топливного направления переработки углеводородных газов экономисты обычно отмечают, что такое производство само по себе находится на пределе рентабельности 10 и не может конкурировать с топливами, получаемыми из нефти. В то же время отмечается, что топливный рынок может принять практически любое количество бензина и других видов моторного топлива, в то время как емкость рынка других химических продуктов ограничена.

15 При анализе экономического аспекта проблемы необходимо учитывать также стоимостные показатели для моторных топлив в отдаленных и труднодоступных районах, а также экологические проблемы, связанные с большим количеством попутных нефтяных газов, зачастую сжигаемых на факелах, в частности на морских платформах. Другим аспектом экологии в свете возможности синтетических 20 моторных топлив является их преимущество перед топливами из нефти в отношении чистоты выхлопных газов.

По этим причинам в последние годы XX века интерес к промышленному использованию углеводородных нефтяных газов в качестве сырья для получения моторных топлив получил новый импульс в ряде индустриально развитых стран мира, 25 в том числе и в России.

Из анализа патентной и научно-технической литературы следует, что реализованная в промышленности классическая схема получения моторных топлив из углеводородного газового сырья включает стадии получения синтез-газа, получения 30 жидких углеводородных продуктов в той или иной модификации синтеза Фишера-Тропша и, наконец, получения моторного топлива нужного качества. Известно использование угля в качестве сырья при получении синтез-газа, однако это не меняет общего построения технологической схемы. Известно также, что автомобильный бензин может быть получен в последовательности процессов: получение синтез-газа, 35 синтез кислородсодержащих продуктов (метанола или диметилового эфира), получение бензина.

Процесс получения бензина из диметилового эфира начинается с реакции его дегидратации



в результате которой происходит переход от кислородсодержащего продукта к углеводороду. Затем происходит сложная последовательность реакций олигомеризации, циклизации, диспропорционирования и изомеризации, в результате которых окончательно формируется индивидуальный и фракционный состав бензина.

45 Известен способ получения изопарафиновых углеводородов из диметилового эфира, описанный в US 4579999 [1].

В соответствии с описанием к патенту диметиловый эфир на высококремнеземном катализаторе ZSM-5 на первой стадии превращается в смесь олефинов C_2 - C_4 и 50 углеводородов C_5+ . Полученная смесь олефинов направляется на олигомеризацию с использованием среднепористого кислотного цеолитного катализатора. Вторую стадию процесса проводят при повышенном давлении и умеренных температурах. Предусмотрен также рецикл легких углеводородов на первую стадию процесса.

Недостатком описанного способа является его многостадийность.

Известен способ получения жидких углеводородов из диметилового эфира в присутствии катализатора, при котором используют катализатор на основе кристаллического алюмосиликата типа пентасилов с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25-100$, содержащего 0,05-0,1 мас.% оксида натрия и связующего компонента, который дополнительно содержит оксид цинка и оксиды редкоземельных элементов при следующем соотношении компонентов, мас.%:

ZnO - 0.5-3.0

оксиды РЗЭ - 0,1-5,0

кристаллический алюмосиликат - 65-70

связующее - остальное

Катализатор активируют на воздухе, при температуре 540-560°C. Процесс осуществляется при давлении 0,1-10 МПа, температуре 250-400°C, объемной скорости подачи сырья 250-1100 ч⁻¹ (RU 2160160 [2]).

В результате каталитического превращения ДМЭ (98-100%) получают следующие углеводородные продукты (вес.% в смеси углеводородов): C₁-C₄ - 7,6-16,6, н-парафины C₅₊ - 2,1-3,2, изопарафины C₅₊ - 31,1-34,3, прочие C₅₊ - 20,8-40,0, ароматические C₆₊ - 15,6-28,8.

Недостатком описанного способа является относительно невысокое содержание изопарафинов: в жидких продуктах процесса оно не превышает 34%.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ получения высокооктановых автомобильных бензинов, известный из RU 2248341 [3]. В соответствии с описанием к патенту для получения экологически чистого высокооктанового бензина из сырья, содержащего диметиловый эфир, в проточном изотермическом реакторе высокого давления при температуре 320-380°C, давлении 5-10 МПа, объемной скорости подачи сырья 1000-4000 ч⁻¹ используют катализатор на основе цеолитов типа пентасилов с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25-100$, содержащий не более 0,11 мас.% оксида натрия, 0,1-3 мас.% оксида цинка, который дополнительно содержит палладий и другие компоненты в следующих соотношениях (мас.%): оксид цинка 0,1-3; палладий 0,1-1%; цеолит 50-70; связующее - остальное. Перед опытом проводят активацию катализатора в потоке водорода (p=1 атм, v=5 л/ч) при подъеме температуры 50°C в час. По достижении рабочей температуры катализатор выдерживают в этом режиме в течение 3 часов. Затем подачу водорода прекращают и начинают подачу исходного сырья. В качестве сырья используют газовую смесь, образовавшуюся в процессе синтеза ДМЭ из СО и Н₂ в проточном реакторе, включенном в схему.

Недостатком известного способа является его относительно невысокая производительность.

Заявляемый способ получения бензина или его компонентов направлен на повышение производительности (конверсии ДМЭ в жидкие углеводороды, например бензин).

Указанный результат достигается тем, что способ получения бензина или его компонентов с октановым числом 92-93 по исследовательскому методу из сырья, содержащего диметиловый эфир, осуществляют в присутствии катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60-83$, содержащего не более (масс. доля) 23,0% оксида алюминия, не более 0,09% оксида натрия и цинк в пределах 2-5%, при этом процесс ведут при температуре 300-400°C и давлении 2,5-4,5 МПа.

Используемый в заявляемом способе катализатор серийно выпускается ОАО

«Новосибирский завод химконцентратов» под маркой ИК-17-М, имеет указанный выше состав и предназначен для переработки пропан-бутановой фракции и позволяет получать с высоким выходом концентрат ароматических углеводородов.

5 Совершенно неожиданно авторами было установлено, что этот катализатор может быть использован в переработке сырья, содержащего диметиловый эфир, для получения бензина или его компонентов с октановым числом 92-93, причем с более высокой производительностью, чем по способу, выбранному за прототип. Это может быть объяснено сочетанием входящих в состав катализатора компонентов и их

10 количественным содержанием в катализаторе. Получаемый таким образом бензин и его компоненты имеют более высокое качество, так как не требуют какой-либо ректификации в дальнейшем.

Авторами было установлено, что при использовании упомянутого катализатора процесс получения бензина или его компонентов с октановым числом 92-93 по

15 исследовательскому методу из сырья, содержащего диметиловый эфир, следует вести при температуре 300-400°C и давлении 2,5-4,5 МПа. Если температура процесса будет ниже 300°C, то производительность способа снижается и становится сравнимой с производительностью способа, взятого в качестве прототипа. Проведение процесса при температуре выше 400°C является нецелесообразным, так как при этом происходит сдвиг реакции в сторону образования ароматических соединений. Если осуществлять процесс получения при давлении ниже 2,5 МПа, то так же, как и в случае

20 снижения температуры процесса ниже 300°C, производительность способа снижается. Если осуществлять процесс получения при давлении выше 4,5 МПа, то так же, как и в случае повышения температуры процесса выше 400°C, процесс сдвигается в сторону

25 образования высокомолекулярных ароматических соединений.

Сущность заявляемого способа получения бензина или его компонентов с октановым числом 92-93 по исследовательскому методу из сырья, содержащего

30 диметиловый эфир, поясняется примерами его реализации

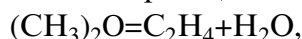
Пример 1. В самом общем случае заявляемый способ получения бензина или его компонентов реализовывался следующим образом.

Проточный каталитический реактор установки, предназначенный для конверсии ДМЭ в бензиновую фракцию, представляет собой цилиндрический аппарат с рабочим

35 давлением до 100 атмосфер, состоящий из катализаторной кассеты и теплообменника, гарантирующего необходимую температуру на выходе из реактора. В каталитическом реакторе проводили процесс превращения реакционного сырья (состоявшего из 95% диметилового эфира, полученного межмолекулярной дегидратацией метанола,

40 соответствующего ГОСТ 2222-95 и 5% непрореагировавшего метанола) в бензин или его компоненты в присутствии катализатора марки ИК-17-М, выпускаемого ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», при температуре 300-400°C, давлении 2,5-4,5 МПа и объемной скорости по сырью 0,2-0,8 час⁻¹. Предварительной активации катализатора не проводилось.

45 В результате в реакторе осуществлялось протекание комплекса реакций. Сначала происходит реакция дегидратации ДМЭ



в результате которой происходит переход от кислородсодержащего продукта к

50 углеводороду. Затем происходит сложная последовательность реакций олигомеризации, циклизации, диспропорционирования и изомеризации, в результате которых окончательно формируется индивидуальный фракционный состав бензина.

Конверсия ДМЭ была равна 95% и более, выход бензиновой фракции - 95,5% и

более, выход сухих газов C_1 - C_3 составлял 4,5%. Важно отметить тот факт, что бензин, получаемый согласно предлагаемому способу, по такой важной экологической характеристике, как содержание серы (менее 0,5 ppm), существенно превосходит все виды топлив для карбюраторных двигателей и имеет октановое число 92-93 по исследовательскому методу. Таким образом, было достигнуто повышение конверсии ДМЭ до величины 95-98% (в то время как производительность по способу прототипа равнялась 85%).

Пример 2. Способ осуществлялся следующим образом. В проточный каталитический реактор, описанный в примере 1, загружали 4 кг катализатора марки ИК-17-М (предварительно выдержанного в атмосфере инертного газа при температуре 300°C в течение 3 часов), который засыпали в кассету, неподвижно устанавливаемую на пути газового потока. Внутренний объем каталитической кассеты реактора, равный 5 л, нагревали до температуры 300°C. На вход реактора подавали исходную реакционную смесь, содержащую 95% об. ДМЭ и 5% CH_3OH , компримировали до давления 3 МПа и подавали на вход реактора со скоростью 2,45 м³/час (при нормальных условиях). В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 45% изопарафинов, 34% ароматических углеводородов (бензол отсутствовал полностью), 12% нафтенов и 9% н-парафинов. Конверсия по бензину составила 95%.

Пример 3. Для сравнения был проведен эксперимент по реализации способа, выбранного за прототип. Использовался катализатор на основе типа пентасилов с $SiO_2/Al_2O_3=25-100$, содержащий не более 0,11 мас.% оксида натрия, 0,1-3 мас.% оксида цинка; 0,1-1 мас.% палладия.

Сырье состава, указанного выше в примере 2, подавалось на вход реактора при температуре 350°C, давлении 7 МПа, объемной скорости сырья как в примере 2. Перед опытом провели активацию катализатора в потоке водорода ($p=1$ атм, $v=5$ л/ч) при подъеме температуры 50°C, как это указано в описании RU 2248341 [3]. По достижении рабочей температуры катализатор выдерживали в этом режиме в течение 3 часов. Затем подачу водорода прекратили и начали подачу исходного сырья. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 34% изопарафинов, 11% н-парафинов, 46% ароматических углеводородов и 10% нафтенов. Конверсия по бензину составила 85%.

Пример 4. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах: температура - 300°C, давление - 3 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 45% изопарафинов, 9% н-парафинов, 34% ароматических углеводородов и 12% нафтенов. Конверсия по бензину составила 96%.

Пример 5. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах: температура - 350°C, давление - 3 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 38% изопарафинов, 9% н-парафинов, 41% ароматических углеводородов и 11% нафтенов. Конверсия по бензину составила 98%.

Пример 6. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах: температура - 400°C, давление - 3 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 34% изопарафинов, 9% н-парафинов, 45% ароматических углеводородов и 11% нафтенов. Конверсия по бензину составила 99%.

Пример 7. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах: температура - 410°C, давление - 3 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 34% изопарафинов, 9% н-парафинов, 46% ароматических углеводородов и 10% нафтенов. Конверсия по бензину составила 100%.

Пример 8. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах; температура - 310°C, давление - 2,2 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 44% изопарафинов, 10% н-парафинов, 33% ароматических углеводородов и 13% нафтен. Конверсия по бензину составила 82%.

Пример 9. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах: температура - 350°C, давление - 2,5 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 45% изопарафинов, 10% н-парафинов, 34% ароматических углеводородов и 11% нафтен. Конверсия по бензину составила 86%.

Пример 10. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах: температура - 350°C, давление - 3,5 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 37% изопарафинов, 9% н-парафинов, 42% ароматических углеводородов и 11% нафтен. Конверсия по бензину составила 98%.

Пример 11. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах: температура - 350°C, давление - 4,0 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 35% изопарафинов, 9% н-парафинов, 44% ароматических углеводородов и 11% нафтен. Конверсия по бензину составила 98%.

Пример 12. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах: температура - 350°C, давление - 4,5 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 33% изопарафинов, 9% н-парафинов, 46% ароматических углеводородов и 11% нафтен. Конверсия по бензину составила 99%.

Пример 13. Способ осуществлялся, как описано в примере 2, но при следующих параметрах: температура - 350°C, давление - 4,6 МПа. В результате на выходе получали бензиновую фракцию следующего состава: 32% изопарафинов, 9% н-парафинов, 47% ароматических углеводородов и 11% нафтен. Конверсия по бензину составила 100%.

Формула изобретения

Способ получения бензина или его компонентов с октановым числом 92-93 по исследовательскому методу из сырья, содержащего диметиловый эфир, в присутствии катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60-83$, содержащего не более 23,0% оксида алюминия, не более 0,09% оксида натрия и цинк в пределах 2-5%, при этом процесс ведут при температуре 300-400°C и давлении 2,5-4,5 МПа.