



(51) МПК
C07C 15/02 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C10G 11/05 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008101571/04, 14.01.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 14.01.2008

(45) Опубликовано: 20.10.2009 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2118634 C1, 10.09.1998. «Химическая
 энциклопедия», гл. ред. И.Л.Кнунянц. - М.:
 1992, т.3, столбцы 1058, 1061, 1066. JP 6256232
 А, 13.09.1994. СА 2297301 А1, 18.01.2001.

Адрес для переписки:

117218, Москва, ул. Кржижановского, 16,
 корп.1, ОАО "СИБУР Холдинг", старшему
 исполнительному вице-президенту
 В.В.Разумову

(72) Автор(ы):

Аджиев Али Юсупович (RU),
 Анненков Дмитрий Николаевич (RU),
 Вилесов Владимир Константинович (RU),
 Винц Виктор Владимирович (RU),
 Ганиев Егор Владимирович (RU),
 Гурин Александр Петрович (RU),
 Ечевский Геннадий Викторович (RU),
 Зеленцова Нина Ивановна (RU),
 Кихтянин Олег Владимирович (RU),
 Корсаков Сергей Николаевич (RU),
 Мегедь Александр Алексеевич (RU),
 Меньщиков Вадим Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "СИБУР
 Холдинг" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения ароматических углеводородов и низших олефинов, включающему каталитическую дегидроциклизацию углеводородного сырья в присутствии цинксодержащего цеолитного катализатора при повышенных температуре и давлении, разделение продуктов дегидроциклизации на продукт А - ароматические углеводороды C_{6+} , и продукт В - смесь неароматических углеводородов с водородом, последующее гидродеалкилирование продукта А с получением товарного бензола, и пиролиз продукта В с получением низших олефинов, и характеризующемуся тем, что в качестве сырья дегидроциклизации используют парафины $C_{2-}C_{6+}$, процесс проводят под давлением 0,9-1,3 МПа, продукт А, после отделения от него фракции C_{10+} , подвергают

гидродеалкилированию, из продуктов гидродеалкилирования выделяют товарный бензол, метановую и этановую фракции, этановую фракцию и продукт В, или продукт В, после отделения от него более 50 об.% метановодородной фракции, направляют на пиролиз, из газообразных продуктов пиролиза выделяют товарные этилен и пропилен, жидкие продукты пиролиза - пироконденсат, содержащий ароматические углеводороды, подвергают каталитическим гидрированию и гидрообессериванию и последующему гидродеалкилированию с получением товарного бензола, метановой и этановой фракций, последнюю рециклизуют на пиролиз. Способ в соответствии с изобретением позволяет не только повысить выходы низших олефинов, но и значительно улучшить экономические показатели процесса за счет увеличения межрегенерационного пробега катализатора дегидроциклизации. 5 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 15/02 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C10G 11/05 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008101571/04**, 14.01.2008

(24) Effective date for property rights:
14.01.2008

(45) Date of publication: **20.10.2009 Bull. 29**

Mail address:

**117218, Moskva, ul. Krzhizhanovskogo, 16,
korp.1, OAO "SIBUR Kholding", starshemu
ispolnitel'nomu vitse-prezidentu V.V.Razumovu**

(72) Inventor(s):

**Adzhiev Ali Jusupovich (RU),
Annenkov Dmitrij Nikolaevich (RU),
Vilesov Vladimir Konstantinovich (RU),
Vints Viktor Vladimirovich (RU),
Ganiev Egor Vladimirovich (RU),
Gurin Aleksandr Petrovich (RU),
Echevskij Gennadij Viktorovich (RU),
Zelentsova Nina Ivanovna (RU),
Kikhtjanin Oleg Vladimirovich (RU),
Korsakov Sergej Nikolaevich (RU),
Meged' Aleksandr Alekseevich (RU),
Men'shchikov Vadim Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "SIBUR
Kholding" (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING AROMATIC HYDROCARBONS AND LOWER OLEFINS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing aromatic hydrocarbons and lower olefins, involving catalytic dehydrocyclisation of hydrocarbon material in the presence of a zinc-containing zeolite catalyst, at high temperature and pressure, separation of dehydrocyclisation products into product A - aromatic hydrocarbons C_{6+} , and product B - mixture of non-aromatic hydrocarbons with hydrogen, subsequent hydrodealkylation of product A, obtaining commercial-grade benzol, and pyrolysis of product B, obtaining lower olefins, and characterised by that, the dehydrocyclisation material used is C_2-C_6 paraffins, the process is carried out at 0.9-1.3 MPa pressure, after separating the C_{10+} fraction, product A is subjected to hydrodealkylation, commercial-grade benzol,

methane and ethane fractions, ethane fraction and product B are separated from hydrodealkylation products, or after separating over 50 vol % methane-hydrogen fraction from product B, product B is taken for pyrolysis, commercial-grade ethylene and propylene are separated from gaseous products of pyrolysis, liquid products of pyrolysis - pyrolysis condensate, containing aromatic hydrocarbons, is subjected to catalytic hydrogenation and hydrodesulphurisation, and subsequent hydrodealkylation, obtaining commercial-grade benzol, methane and ethane fractions, the latter is returned for pyrolysis.

EFFECT: increased output of lower olefins, significant improvement of economic parameters of the process due to increase of inter-regeneration period of dehydrocyclisation catalyst.

1 cl, 5 ex, 5 tbl

Изобретение относится к нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и более конкретно к способу получения ароматических углеводородов и низших олефинов.

5 Ароматические углеводороды и низшие олефины - важнейшее сырье для получения различных продуктов органического и нефтехимического синтеза.

Одним из известных способов получения ароматических углеводородов и низших олефинов является термическое разложение (далее пиролиз) углеводородного сырья в присутствии водяного пара (в кн.: Т.Н.Мухина, Л.Н.Барабанов и др. «Пиролиз углеводородного сырья». М.: «Химия», 1987, с.161-163) [1]. В таких процессах газообразными продуктами пиролиза являются этилен, пропилен и бутилены, жидкими - ароматические углеводороды C_{6+} . При использовании бензина в качестве сырья выход бензола составляет ~12%.

15 В случае пиролиза газообразного сырья выход ароматических углеводородов еще ниже, причем выход товарного бензола составляет 2,0-4,5%.

Известны способы получения ароматических углеводородов в процессе каталитической ароматизации (синонимы: циклизация, дегидроциклизация и дегидроциклодимеризация) углеводородного сырья, так называемый процесс Циклар. 20 Так, например, в патенте США №4, 036, 902 [2] описан способ получения ароматических углеводородов каталитической циклизацией сырья, содержащего углеводороды C_4 . При этом образуются также низшие олефины в количествах, недостаточных для экономически обоснованного получения товарных низших олефинов. Поэтому образующиеся при ароматизации олефины направляют в рецикл в качестве дополнительного сырья ароматизации. 25

Известен также способ получения ароматических соединений из углеводородного сырья, содержащего в определенном соотношении парафиновые и олефиновые углеводороды C_4 и C_5 (патент Японии №08-157399, патент-аналог РФ 2118634) [3].

30 Процесс проводят в реакторе с неподвижным слоем цинксодержащего цеолитного катализатора. Из полученного при этом продукта дегидроциклизации выделяют фракцию ароматических углеводородов, а также фракции, содержащие водород и углеводороды C_1-C_3 ; C_1-C_5 ; C_4-C_5 . Предусмотрены варианты рециклизации неконвертированных углеводородов C_1-C_5 либо на стадию дегидроциклизации для получения ароматических углеводородов, или использования в качестве сырья в термическом крекинге (далее пиролизе) для получения низших олефинов, потребляемых в данном процессе в качестве хладагента. Возможна также рециклизация получаемых в пиролизе низших олефинов в качестве компонента 40 легкого сырья дегидроциклизации. Выход составляет, мас. %: ароматических углеводородов ~40, этилена ~6, пропилена ~5.

Способ в соответствии с патентом РФ 2118634 характеризуется невысокими выходами низших олефинов.

45 Задачей настоящего изобретения, таким образом, является создание более технологичного и экономичного способа, позволяющего, при хорошем выходе ароматических углеводородов, существенно увеличить выход низших олефинов.

50 Сформулированная задача решается за счет того, что в способе получения ароматических углеводородов и низших олефинов, включающем каталитическую дегидроциклизацию углеводородного сырья в присутствии цинксодержащего цеолитного катализатора, при повышенных температуре и давлении, разделение продуктов дегидроцикликации на продукт А - ароматические углеводороды C_{6+} , и

продукт В - смесь неароматических углеводородов с водородом, последующее гидродеалкилирование продукта А с получением товарного бензола, и пиролиз продукта В с получением низших олефинов, в качестве сырья дегидроциклизации используют парафины C_2-C_6 , процесс проводят под давлением 0,9-1,3 МПа, продукт А, после отделения от него фракции C_{10+} , подвергают гидродеалкилированию, из продуктов гидродеалкилирования выделяют товарный бензол, метановую и этановую фракции, этановую фракцию и продукт В, или продукт В, после отделения от него более 50 об.% метановодородной фракции, направляют на пиролиз, из газообразных продуктов пиролиза выделяют товарные этилен и пропилен, жидкие продукты пиролиза - пироконденсат, содержащий ароматические углеводороды, подвергают каталитическим гидрированию и гидрообессериванию, и последующему гидродеалкилированию с получением товарного бензола, метановой и этановой фракций, последнюю рециклизуют на пиролиз.

Способ получения ароматических углеводородов и низших олефинов, в соответствии с настоящим изобретением, при достаточно хорошем выходе ароматических углеводородов позволяет в несколько раз увеличить выход низших олефинов по сравнению со способом-прототипом при одновременном упрощении технологического процесса и повышении его экономичности за счет увеичения межрегенерационного пробега катализатора дегидроциклизации.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами конкретного исполнения.

Примеры 1-5

В примерах 2 и 3 способ получения ароматических углеводородов и низших олефинов осуществляют в соответствии с настоящим изобретением, примеры 1 и 4 - сравнительные, в которых давление дегидроциклизации ниже заявленного (пример 1) и выше заявленного (пример 4). Выходы всех продуктов способа приведены в мас.% на исходное сырье дегидроциклизации.

Пример 1 (сравнительный)

В реактор с фиксированным слоем цинксодержащего цеолитного катализатора вводят предварительно нагретое до $530^{\circ}C$ сырье, дегидроциклизацию проводят под давлением с постепенным повышением температуры. Параметры и условия дегидроциклизации приведены в табл.1. Продукты реакции, полученные в результате каталитической дегидроциклизации, разделяют известными приемами, например, газожидкостным сепарированием и фракционированием или другими на: продукт А - фракцию, содержащую ароматические углеводороды C_{6+} и углеводороды C_{10+} , а также продукт В - смесь неароматических углеводородов C_1-C_6 с водородом. Продукт А, после отделения от него дистиляцией углеводородов C_{10+} , подвергают гидродеалкилированию. Выходы продуктов дегидроциклизации приведены в табл.2. Продукты гидродеалкилирования фракционируют на: товарный бензол, метановую и этановую фракции. Этановую фракцию и продукт В, от которого, при необходимости, можно предварительно отделить более 50 об.% метановодородной фракции, направляют на пиролиз. В случае необходимости направляемый на пиролиз продукт В компримируют. Условия и параметры пиролиза приведены в табл.1, выход продуктов пиролиза представлен в табл.3. Из газообразных продуктов пиролиза выделяют целевые низшие олефины - этилен и пропилен, а также фракции бутилен-дивинильную, C_5 и метановодородную. Жидкие продукты пиролиза - пироконденсат - последовательно направляют на каталитическое гидрирование, каталитическое гидрообессеривание и далее на гидродеалкилирование. Из продуктов

гидродеалкилирования пироконденсата выделяют бензол, метановую и этановую фракции.

Примеры 2 и 3 осуществляют аналогично примеру 1 за исключением того, что давление дегидроциклизации находится в пределах заявленных значений (см. табл.1).

Пример 4 (сравнительный)

Осуществляют аналогично примеру 1 за исключением того, что давление дегидроциклизации выше заявленного значения (см. табл.1).

Пример 5 (сравнительный)

Способ получения ароматических углеводородов и низших олефинов осуществляют в соответствии с патентом РФ 2118634.

В реактор с неподвижным слоем цинксодержащего цеолитного катализатора вводят сырье, содержащее парафины C_4 и C_5 и олефины C_4 и C_5 в соотношении, приведенном в табл.1. Реакционный продукт, полученный каталитической дегидроциклизацией вышеуказанного сырья, разделяют газожидкостным сепарированием и дистилляцией на: продукт А - ароматические углеводороды, продукт С - углеводороды C_4 - C_5 и продукт D - смесь водорода и C_1 - C_3 . Продукт С - углеводороды C_4 - C_5 подвергают пиролизу, условия и параметры которого приведены в табл.1, выход продуктов пиролиза - в табл.3.

Как видно из сравнения примера 1 с примерами 2 и 3 из табл.2, осуществление способа получения ароматических углеводородов, в соответствии с настоящим изобретением, позволяет увеличить выход ароматических углеводородов в среднем в 1,1 раза. Из сравнения примеров 2 и 3 с примером 4 явствует, что увеличение давления до 1,35 МПа приводит к увеличению выхода нежелательных C_{10+} -продуктов дегидроциклизации в ~ 1,8 раза (табл.2). Кроме того, как видно из сравнения примеров 2 и 3 с примером 5, условия осуществления способа дегидроциклизации, в соответствии с настоящим изобретением, позволяют снизить количество образующегося на этой стадии водорода примерно в два раза.

Из сравнения примеров 2 и 3 с примером 5 (табл.3) видно, что при использовании условий проведения пиролиза, в соответствии с настоящим изобретением, выход этилена возрастает в 5 раз, пропилена - в среднем в 1,5 раза, пироконденсата - источника бензола - в 4 раза.

Сравнение примеров 2 и 3 с примером 1 табл.4 показывает, что соблюдение условий и параметров настоящего изобретения позволяет увеличить выход бензола на ~10%. Из этой же таблицы явствует, что увеличение давления свыше 1,22 МПа приводит к увеличению количества тяжелых продуктов C_{10+} .

Сравнение примеров 2 и 3 с примерами 1 и 4 табл.5 показывает, что соблюдение всех условий и параметров способа, в соответствии с настоящим изобретением, позволяет не только повысить выходы целевых продуктов процесса, но и увеличить межрегенерационный пробег катализатора дегидроциклизации в среднем в 2,5 раза по сравнению со способом-прототипом (пример 5).

Таким образом, осуществление способа получения ароматических углеводородов и низших олефинов, в соответствии с настоящим изобретением, позволяет при хороших выходах ароматических углеводородов не только значительно повысить выход низших олефинов, но и существенно увеличить межрегенерационный пробег катализатора дегидроциклизации. При этом существенно упрощается технологический процесс с одновременным улучшением его экономических показателей.

Способ получения ароматических углеводородов и низших олефинов, в

соответствии с настоящим изобретением, может быть использован, после соответствующей модернизации производства, на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

5

10

Таблица 1 Параметры и условия способа получения ароматических углеводородов и низших олефинов Катализатор дегидроциклизации - цинксодежащий цеолит								
№№ п/п	Параметры и условия способа получения ароматических углеводородов и низших олефинов							
	Сырье	Дегидроциклизация			Пиролиз			
Соотношение, мас.% парафины C ₃ :C ₄ :C ₅ ,		Температура, °C	Давление в реакторе, МПа	Степень разбавления сырья водяным паром	Давление в пиролизе, МПа	Температура на выходе из пиролизевики, °C	Время контакта, с	
1*	Парафины C ₂ -C ₆	42:48:10	530-600	0,5	0,45	0,7→0,22	840	0,66
2	---	32:48:20	515-580	0,9	---	---	---	---
3	---	---	---	1,22	---	---	---	---
4*	---	---	---	1,35	---	---	---	---
5**	Парафины C ₄ -C ₅ + олефины C ₄ -C ₅	парафины C ₄ -C ₅ : олефины C ₄ -C ₅ 0,86	515-526	0,5	0,35	0,01	825	0,32

* - сравнительные примеры, в которых давление дегидроциклизации: ниже - пример 1 и выше - пример 4 заявленного интервала; ** - сравнительный пример осуществления способа по патенту РФ 2118634.

25

30

Таблица 2 Выход продуктов дегидроциклизации				
№№ п/п	Выход, мас.%			
	Продукт А		Продукт В	
	C ₆ -C ₉ аром	C ₁₀₊	H ₂	C ₁ -C ₆
1*	24,46	1,54	1,16	72,84
2	26,26	1,87	0,97	70,90
3	27,93	2,05	0,90	69,12
4*	26,87	2,43	0,93	69,77
5**	38,8 (C ₆ -C ₈)	3,3 ^{б)}	1,8	55,0 (C ₁ -C ₅)

* - сравнительные примеры, в которых давление дегидроциклизации: ниже - пример 1 и выше - пример 4 заявленного интервала;
** - сравнительный пример осуществления способа по патенту РФ 2118634

35

40

45

Таблица 3 Выход продуктов пиролиза						
№№ п/п	Выход, мас.%					
	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	БДФ	C ₅	Пирокондесат	H ₂ +CH ₄
1*	30,15	7,30	3,25	0,70	4,80	28,80
2	31,11	8,09	2,01	1,05	4,57	26,02
3	30,80	7,08	2,15	0,90	4,19	26,02
4*	31,54	7,25	2,30	0,93	4,56	25,21
5**	6,2	4,9	3,4	1,0	1,10	-

* - сравнительные примеры, в которых давление дегидроциклизации: ниже - пример 1, и выше - пример 4 заявленного интервала;
** - сравнительный пример осуществления способа по патенту РФ 2118634

50

Таблица 4 Выход продуктов гидродеалкилирования ^{в)}					
№№ п/п	Выход, мас.%				
	C ₆ H ₆	C ₂ H ₆	CH ₄	BCF ^{б)}	C ₉₊ ^{а)}

1*	21,83	1,00	2,94	1,39	3,60
2	23,61	1,08	3,18	1,49	3,34
3	24,53	1,12	3,29	1,55	3,68
4*	23,78	1,09	3,20	1,53	4,26
5**	-	-	-	-	-

* - сравнительные примеры, в которых давление дегидроциклизации: ниже - пример 1 и выше - пример 4 заявленного интервала;
 ** - сравнительный пример осуществления способа по патенту РФ 2118634;
 а) - сумма фракций, C₁₀₊ з продуктов дегидроциклизации и C₉₊ из пироконденсата и из продуктов гидродеалкилирования
 б) - водородсодержащий газ.
 в) - с учетом переработки пироконденсата, полученного при пиролизе потока В, и предварительно выделенной фракции C₁₀₊ из потока А

Таблица 5 Выход конечных продуктов					
Выход продуктов, мас.%	№№ п/п				
	1*	2.	3.	4*	5**.
C ₆ H ₆	21,83	23,61	24,53	23,78	-
C ₂ H ₄	30,15	31,11	30,80	31,54	-
C ₃ H ₆	7,30	8,09	7,08	7,25	-
БДФ	3,29	2,01	2,15	2,30	-
C ₅	0,70	1,05	0,90	0,93	-
C ₉₊ ^{а)}	3,60	3,34	3,68	4,26	-
H ₂ +CH ₄	33,13	30,69	30,86	29,94	-
Пробег кат-ра ^{***} , сутки	10	23	28	27	10

* - сравнительные примеры, в которых давление дегидроциклизации: ниже - пример 1 и выше - пример 4 заявленного интервала;
 ** - сравнительный пример осуществления способа по патенту РФ 2118634;
 *** - межрегенерационный пробег катализатора дегидроциклизации;
 а) - сумма фракций C₁₀₊ из потока А и C₉₊ из пироконденсата и продуктов гидродеалкилирования

Формула изобретения

Способ получения ароматических углеводородов и низших олефинов, включающий каталитическую дегидроциклизацию углеводородного сырья в присутствии цинксодержащего цеолитного катализатора, при повышенных температуре и давлении, разделение продуктов дегидроциклизации на продукт А - ароматические углеводороды C₆₊, и продукт В - смесь неароматических углеводородов с водородом, последующее гидродеалкилирование продукта А с получением товарного бензола, и пиролиз продукта В с получением низших олефинов, отличающийся тем, что в качестве сырья дегидроциклизации используют парафины C₂-C₆, процесс проводят под давлением 0,9-1,3 МПа, продукт А, после отделения от него фракции C₁₀₊, подвергают гидродеалкилированию, из продуктов гидродеалкилирования выделяют товарный бензол, метановую и этановую фракции, этановую фракцию и продукт В, или продукт В, после отделения от него более 50 об.% метановодородной фракции, направляют на пиролиз, из газообразных продуктов пиролиза выделяют товарные этилен и пропилен, жидкие продукты пиролиза - пироконденсат, содержащий ароматические углеводороды, подвергают каталитическим гидрированию и гидрообессериванию, и последующему гидродеалкилированию, с получением товарного бензола, метановой и этановой фракций, последнюю рециклизуют на

пиролиз.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50