



(51) МПК
C07C 2/66 (2006.01)
C10G 50/00 (2006.01)
C10G 35/095 (2006.01)
C10L 1/06 (2006.01)

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

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2007134100/04**, **28.02.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.02.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.02.2005 US 60/656,946
27.02.2006 US 11/362,139

(43) Дата публикации заявки: **10.04.2009** Бюл. № 10

(45) Опубликовано: **20.01.2011** Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 2004242404 A1, 02.12.2004. US 2381175 A, 07.08.1945. US 5371310 A, 06.12.1994. RU 2177468 C2, 27.12.2001.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **28.09.2007**

(86) Заявка РСТ:
US 2006/007171 (28.02.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2006/094009 (08.09.2006)

Адрес для переписки:
**191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
 "НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову**

(72) Автор(ы):
**ЮМАНСКИ Бенджамин Сантьяго (US),
 КЛАРК Майкл Кристофер (US)**

(73) Патентообладатель(и):
**ЭкссонМобил Рисерч энд Энджиниринг
 Компани (US)**

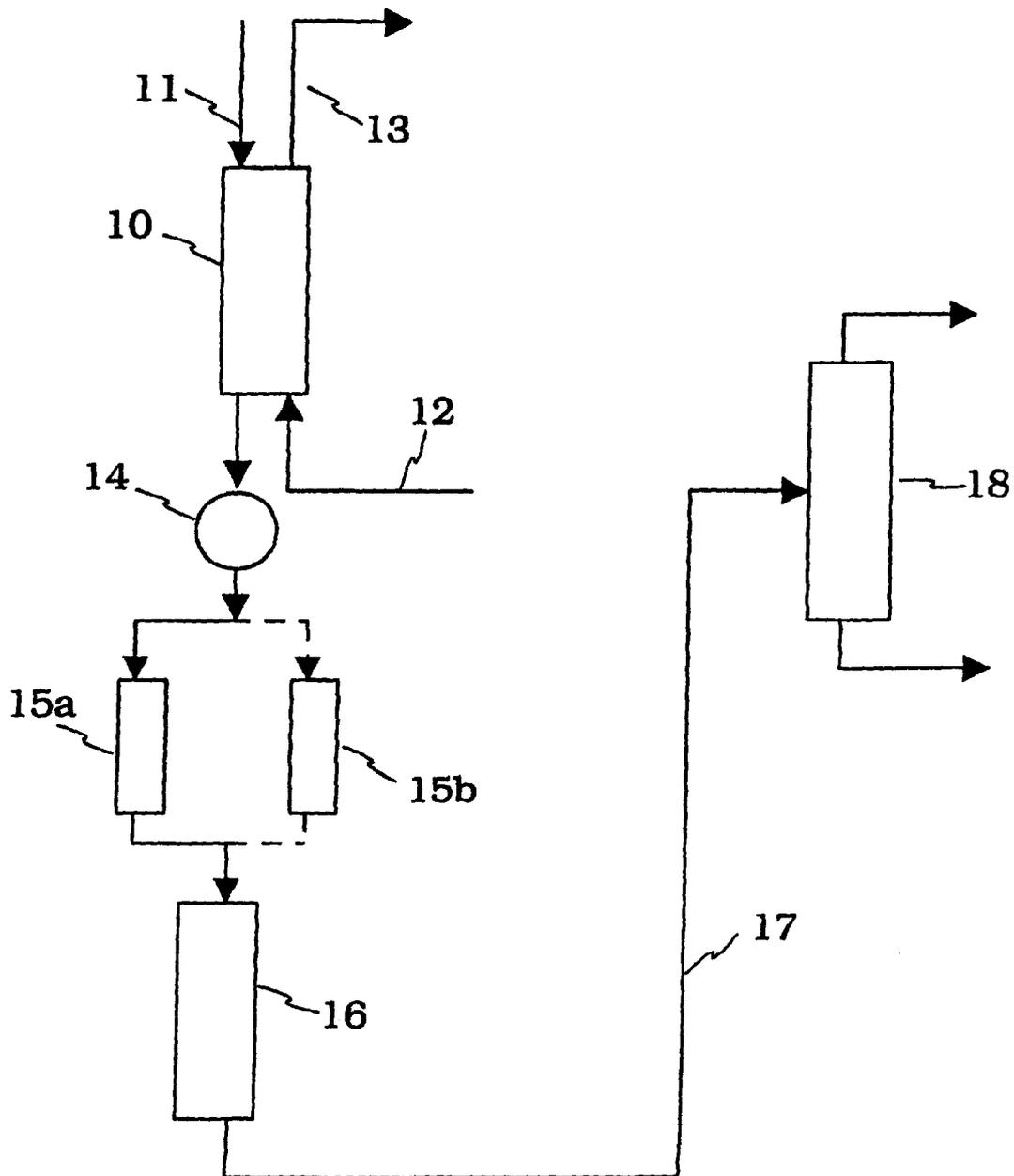
(54) СПОСОБ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

(57) Реферат:
 Изобретение относится к способу получения продукта с пределами кипения, соответствующими бензиновой фракции, из потока сырья из смеси легких олефинов, включающего этилен и пропилен, и потока жидкого ароматического сырья, включающего бензол, включающий: экстракцию легких олефинов из потока газообразных олефинов, включающих этилен и пропилен, путем растворения противотоком при температуре до 120°C и давлении до 3500 кПа избыт. в потоке легких ароматических углеводородов,

содержащем от 5 до 60 мас.% бензола, с получением потока экстракта, содержащего экстрагированные олефины в ароматических углеводородах, и потока, содержащего несорбированные олефины; алкилирование ароматических углеводородов, содержащихся в потоке экстракта, экстрагированными олефинами, растворенными в потоке ароматических углеводородов, на неподвижном слое твердого катализатора алкилирования на основе молекулярных сит, включающем цеолит семейства MWW, путем реакции в жидкой фазе при температуре не

более 250°C, массовом соотношении ароматические углеводороды: олефины от 0,5:1 до 5:1 и объемной скорости олефинов от 0,5 до 5,0 с образованием продукта с пределами кипения, соответствующими бензиновой фракции, содержащего алкилароматические углеводороды, включая алкилбензолы, подачу потока, содержащего несорбированные олефины, на стадию парофазного алкилирования, на котором олефины, содержащиеся в этом потоке, приводят в контакт с дополнительным потоком легких ароматических углеводородов, содержащем от 5 до 60 мас.% бензола, для алкилирования ароматических углеводородов в этом потоке несорбированными олефинами в каталитической реакции в паровой фазе на неподвижном слое катализатора, включающего цеолитный катализатор ZSM-5,

при температуре от 200 до 325°C, с получением алкилированных ароматических углеводородов, включая алкилбензолы, и фракционирование продуктов стадии жидкофазного алкилирования и стадии парофазного алкилирования в общей ректификационной колонне с получением продукта с пределами кипения, соответствующими бензиновой фракции, содержащего алкилароматические соединения. Применение настоящего способа позволяет использовать легкие олефины - продукты нефтепереработки, поступающие из установки каталитического крекинга в псевдоожиженном слое, для алкилирования бензола - продукта нефтепереработки с получением продуктов с пределами кипения, соответствующими бензиновой фракции. 8 з.п. ф-лы, 5 табл., 2 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 2/66 (2006.01)
C10G 50/00 (2006.01)
C10G 35/095 (2006.01)
C10L 1/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2007134100/04, 28.02.2006**

(24) Effective date for property rights:
28.02.2006

Priority:

(30) Priority:
28.02.2005 US 60/656,946
27.02.2006 US 11/362,139

(43) Application published: **10.04.2009 Bull. 10**

(45) Date of publication: **20.01.2011 Bull. 2**

(85) Commencement of national phase: **28.09.2007**

(86) PCT application:
US 2006/007171 (28.02.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/094009 (08.09.2006)

Mail address:

**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",
pat.pov. A.V.Polikarpovu**

(72) Inventor(s):

**JuMANSKI Bendzhamin Sant'jago (US),
KLARK Majkl Kristofer (US)**

(73) Proprietor(s):

**EhkssonMobil Riserch ehnd Ehndzhiniring
Kompani (US)**

(54) METHOD OF ALKYLATING AROMATIC HYDROCARBONS IN PHASE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

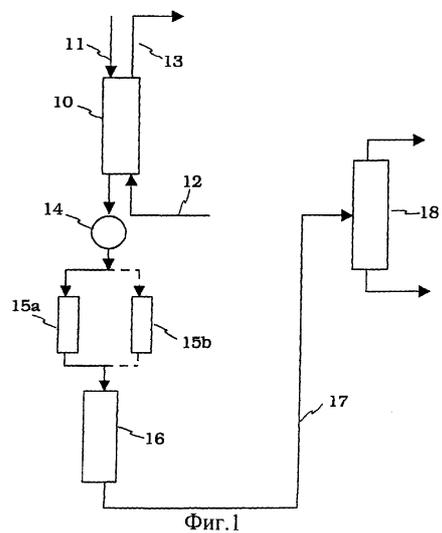
SUBSTANCE: invention relates to a method of obtaining a product with boiling range corresponding to a gasoline fraction from a stream of material from a mixture of light olefins containing ethylene and propylene, and a stream of liquid aromatic material containing benzene, involving: extraction of light olefins from a stream of gaseous olefins, containing ethylene and propylene, through counterflow dissolving at temperature of up to 120°C and excess pressure of up to 3500 kPa, in a stream of light aromatic hydrocarbons containing 5-60 wt % benzene to obtain a stream of extract containing extracted olefins in aromatic hydrocarbons, and a stream containing non-sorbed olefins; alkylation of aromatic hydrocarbons contained in the stream of extract which is extracted with olefins dissolved in the stream of aromatic hydrocarbons on a fixed bed solid

alkylation catalyst based on molecular sieves, containing MWW zeolite, through reaction in liquid phase at temperature not higher than 250°C, weight ratio of aromatic hydrocarbons: olefins between 0.5:1 and 5:1 and space velocity of olefins between 0.5 and 5.0 to form a product with boiling range corresponding to the gasoline fraction which contains alkylaromatic hydrocarbons, including alkylbenzenes, feeding the stream containing non-sorbed olefins to the vapour-phase alkylation step on which olefins contained in the stream are brought into contact with an additional stream of light aromatic hydrocarbons containing 5-60 wt % benzene for alkylation of aromatic hydrocarbons in that stream with non-sorbed olefins in a catalytic reaction in vapour phase on a fixed catalyst bed which contains a ZSM-5 zeolite catalyst at temperature 200-325°C to obtain alkylated aromatic hydrocarbons, including alkylbenzenes, and fractionation of products from the

liquid-phase alkylation step and vapour-phase alkylation step in a common distillation column to obtain a product with boiling range corresponding to the gasoline fraction containing alkylaromatic compounds.

EFFECT: present method enables to use light olefins - petroleum refining products coming from a catalytic cracking apparatus in a fluidised bed, for alkylation of benzene - a petroleum refining product, to obtain products with boiling range corresponding to the gasoline fraction.

9 cl, 5 tbl, 2 dwg



RU 2409540 C2

RU 2409540 C2

Настоящее изобретение относится к способу производства моторного топлива с пределами кипения, соответствующими бензиновой фракции, по реакции легких олефинов с ароматическими углеводородами в жидкой фазе.

Настоящая заявка имеет приоритет патентной заявки США №60/656946 от 28 февраля 2005 г., озаглавленной «Способ алкилирования ароматических углеводородов в жидкой фазе».

Настоящая заявка является родственной по отношению к совместно рассматриваемым заявкам от той же даты, имеющим приоритет соответственно патентных заявок США №№ 60/656954, 60/656955, 60/656945 и 60/656947 от 28 февраля 2005 г., озаглавленных соответственно «Получение бензина посредством полимеризации олефинов», «Способ изготовления высокооктанового бензина с пониженным содержанием бензола», «Способ алкилирования ароматических углеводородов в паровой фазе» и «Способ повышения качества олефинов».

Для более подробного описания комбинированных, интегрированных способов, рассматриваемых ниже, в настоящем описании имеются ссылки на вышеуказанные заявки.

В последние годы были изданы природоохранные законы и нормы, которые ограничивают разрешенное содержание бензола в нефтяных моторных топливах. Эти нормы заставили внести значительные изменения в работу нефтеперерабатывающих предприятий. С целью соответствия указанным нормам некоторые нефтеперерабатывающие предприятия исключили соединения C_6 из сырья для реформинга во избежание непосредственного получения бензола. Альтернативный подход состоит в удалении бензола из продуктов реформинга после их получения при помощи способов экстракции ароматических углеводородов, например, при помощи экстракции сульфоланом (Sulfolane Process) или способа UDEX. Хорошо интегрированные нефтеперерабатывающие предприятия, имеющие установки экстракции ароматических углеводородов, связанные с нефтехимическими предприятиями, обычно могут соблюдать нормы, ограничивающие содержание бензола, направляя экстрагированный бензол на нефтехимические предприятия, в то время как нефтеперерабатывающие предприятия, не имеющие нефтехимических производственных мощностей, с большим трудом могут поддерживать технические характеристики, предъявляемые к содержанию бензола. Разумеется, имеется возможность продавать экстрагированный бензол нефтехимическим предприятиям, однако недостатком такого подхода является то, что покупающая сторона увеличивает стоимость указанного продукта, и, кроме того, в некоторых случаях, сама по себе бестарная транспортировка химического вещества, которое классифицируется как опасный материал, может представлять дополнительные трудности.

Кроме того, извлечение бензола сопровождается снижением октанового числа продукта, поскольку бензол и другие моноциклические ароматические соединения вносят положительный вклад в октановое число получаемого бензина. Были предложены некоторые способы превращения бензола, находящегося в нефтезаводских потоках, содержащих ароматические углеводороды, в менее токсичные алкилароматические производные, например толуол и этилбензол, которые также являются желательными компонентами высокооктановых смесей. Один из способов такого типа - способ Mobil восстановления бензола (Mobil Benzene Reduction; MBR) и аналогичный ему способ Mobil превращения олефинов в бензин (Mobil Olefins to Gasoline (MOG)), в которых для алкилирования бензола, содержащегося в продуктах

реформинга с образованием алкилароматических производных, например толуола, применяют псевдооживленный цеолитовый катализатор в реакторе с восходящим потоком. Способы MBR и MOG описаны в патентах США №№4827069,4950387, 4992607 и 4746762.

5 Другая проблема, встречающаяся на нефтеперерабатывающих предприятиях, не имеющих удобного вывода для нефтехимического сырья, - это избыток легких олефинов. После введения способов каталитического крекинга в нефтеперерабатывающее производство в начале 1930-х годов на установках
10 каталитического крекинга нефтеперерабатывающих предприятий стали получать большие количества олефинов, в частности легких олефинов, например этилена, пропилена и бутилена. В то время как указанные олефины являются ценным сырьем для нефтехимических предприятий, нефтеперерабатывающим предприятиям, не имеющим доступа к производственным мощностям нефтехимических предприятий
15 или не имеющим экономически выгодных и удобных рынков сбыта указанных олефинов, приходится направлять избыток легких олефинов в топливный газ, что приводит к серьезным экономическим потерям или, в альтернативном случае, им приходится превращать олефины в пригодные для продажи жидкие продукты. После
20 внедрения способа каталитического крекинга был разработан ряд различных способов полимеризации, пригодных для получения жидких моторных топлив из отходящих газов крекинга; тем не менее, наиболее важным способом полимеризации на нефтеперерабатывающих предприятиях, применяемым для получения автомобильного бензина, является способ полимеризации под действием твердой фосфорной кислоты (ТФК). Однако этот способ имеет свои недостатки: прежде всего, при осуществлении способа необходимо тщательно контролировать содержание воды в загружаемом материале, поскольку, несмотря на то что для поддержания
25 активности катализатора требуется ограниченное количество воды, в присутствии избытка воды катализатор размягчается, и реактор может быть заблокирован
30 твердым, камнеподобным материалом, который сложно удалить, не прибегая к сверлению или другим сложным операциям. И наоборот, если загружаемый материал слишком сухой, то на катализаторе начинают осаждаться углеродистые остатки, что снижает его активность и увеличивает перепад давлений в реакторе.
35 Природоохранительное законодательство также повлияло на утилизацию олефинов крекинга, получаемых на вышеупомянутых не интегрированных нефтеперерабатывающих предприятиях, наложив ограничения на допустимое давление пара (обычно измеряемое как упругость паров бензина по Рейду)
40 автомобильного бензина, особенно в летний водительский сезон, когда проблемы, создаваемые летучестью топлива, особенно заметны, что порождает необходимость создания дополнительных производственных мощностей по утилизации олефинов.
Таким образом, нефтеперерабатывающие предприятия, не имеющие собственных нефтехимических предприятий или готовых рынков сбыта бензола или избытка легких
45 олефинов, сталкиваются сразу с двумя проблемами, и для этих предприятий желательно разработать способы, которые позволят превращать избыток олефинов и бензола в пригодные для продажи продукты.

В способе MBR с псевдооживленным слоем для превращения бензола в
50 алкилароматические углеводороды с использованием олефинов, поступающих из таких источников, как каталитический крекинг в псевдооживленном слое (ККПС) или топливный газ из установки для коксования, избыток сжиженного нефтяного газа или лигроин, получаемый при легком ККПС, применяют конфигурационно-селективный

металлосиликатный катализатор, предпочтительно ZSM-5. Обычно в способе MBR для получения алкилароматических соединений, обычно в диапазоне C₇-C₈, в качестве алкилирующего агента для бензола используют легкий олефин. Бензол и легкий олефин превращают в бензин с одновременным повышением октанового числа.

5 Превращение олефинов, содержащихся в лигроине из легкого ККПС, также приводит к значительному снижению содержания олефина в бензине и понижению давления паров бензина. Повышение октанового числа при проведении способа MBR делает его одним из немногих действительно экономически выгодных способов изменения
10 состава бензина при очистке нефтепродуктов.

Однако, как и способ MOG, способ MBR требует значительных капиталовложений, что затрудняет его повсеместное применение при небольшой прибыли нефтепереработки. В способе MBR также применяют более высокие температуры, и в
15 некоторых случаях на выходы C₅₊ и октановые числа могут отрицательно влиять другие факторы, которые также препятствуют широкому применению способа. Для утилизации избытка олефинов и улучшения бензина, получаемого на нефтеперерабатывающих предприятиях, также были предложены другие способы нефтепереработки; зачастую способы такого типа включали алкилирование бензола
20 олефинами или другими алкилирующими агентами, например метанолом, с образованием менее токсичных алкилароматических предшественников. Примеры способов такого типа описаны в патентах США №№4950823, 4975179, 5414172, 5545788, 5336820, 5491270 и 5865986.

Несмотря на техническую привлекательность указанных способов, их недостатком,
25 так же как и недостатком способов MOG и MBR, являются более или менее значительные капитальные затраты, которые на данный момент сильно уменьшают привлекательность этих способов.

По этой причине желательно разработать экономически приемлемые в
30 существующем в настоящее время инвестиционном климате способы переработки нефти, которые можно внедрять при относительно низких капитальных затратах, включающие алкилирование бензола (или других ароматических углеводородов) олефинами, что позволяет изготавливать бензин, отвечающий нормативам по содержанию бензола, и повысить объем моторного топлива за счет высокооктановых
35 алкилароматических соединений. На некоторых нефтеперерабатывающих предприятиях извлечение олефинов C₂/C₃ путем проведения химических реакций могло бы смягчить ограничения производительности по топливному газу. Способы указанного типа должны:

40 превращать C₂ и C₃ олефины топливного газа в высокооктановый компонент бензина;

увеличивать гибкость работы нефтеперерабатывающего предприятия таким образом, который позволяет регулировать содержание бензола в резервуаре бензиновой смеси;

45 позволить нефтеперерабатывающим предприятиям, имеющим трудности с бензолом, загружать C₆ компоненты (низкооктановые компоненты) в установку реформинга, что позволяет повышать как выработку водорода во время реформинга, так и среднее октановое число в резервуаре бензиновой смеси;

50 извлекать бензол, получаемый в установке реформинга, для соответствия получаемого бензина техническим требованиям;

извлечение олефинов из топливного газа должно позволять увеличивать производительность оборудования топливной системы. На некоторых

нефтеперерабатывающих предприятиях это может позволить повышать жесткость проведения некоторых ключевых способов нефтепереработки, ККПС, гидрокрекинга, коксования и т.д.

5 Очевидно, что необходимость снижения капитальных затрат делает необходимым использование каталитических установок с неподвижным слоем катализатора, а не
10 способов с псевдооживленным слоем, таких как MOG и MBR. В нефтехимических производствах способы алкилирования ароматических углеводородов на неподвижном слое катализатора сейчас применяют в промышленном масштабе.
15 Кумоловый способ (Cumene Process), впервые запатентованный Mobil Oil Corporation, а затем и ExxonMobil Chemical Company, представляет собой способ, требующий небольших капитальных затрат, в котором применяют неподвижный слой цеолитового катализатора алкилирования/трансалкилирования для проведения
20 реакции между пропиленом, получаемым при переработке нефти, и бензолом, в результате чего получают кумол нефтехимического качества. В патентной литературе описаны способы приготовления кумола, в которых используют различные катализаторы на основе молекулярных сит: например, в патенте США №3755483 описан способ приготовления кумола нефтехимического качества из нефтезаводского
25 бензола и пропилена с применением неподвижного слоя катализатора ZSM-12; в патенте США №4393262 также описаны способы приготовления кумола из бензола нефтепереработки и пропилена с применением катализаторов ZSM-12. Применение других катализаторов на основе молекулярных сит для приготовления кумола описано в других патентах: в патенте США №4891458 описано использование
30 катализатора на основе бета-цеолита; в патенте США 5149894 описано использование катализатора, содержащего сита SSZ-25; в патенте США №5371310 описано использование катализатора, содержащего сита MCM-49, для трансалкилирования диизопропилбензола бензолом; в патенте США №5258565 описано использование катализатора, содержащего сита MCM-36, для приготовления кумола
35 нефтехимического качества, содержащего ксилолы в количестве менее 500 массовых частей на миллион (ppm масс.).

Способы нефтехимического алкилирования, подобные описанным выше, нельзя
40 применять на нефтеперерабатывающих предприятиях, не имеющих нефтехимического оборудования, поскольку для них необходимо чистое загружаемое сырье, и продукты таких способов гораздо чище, чем требуется для производства топлив. Кроме того, в связи с разработкой способов получения автомобильного бензина, которые могут
45 быть применены на не интегрированных нефтеперерабатывающих предприятиях небольшого и среднего размеров, могут возникнуть и другие проблемы. Одна из таких проблем состоит в том, что олефины, поступающие из установки крекинга, кроме высших олефинов содержат этилен и пропилен, и если способ экономически выгоден, то он должен включать использование обоих легких олефинов. Пропилен более химически активен, чем этилен, и по реакции с бензолом образует кумол при
50 более низких температурах, чем температуры протекания реакций этилена с образованием этилбензола или ксилолов (по реакции трансалкилирования или диспропорционирования). По этой причине при существующих технологиях способ, в котором используют сырье из смеси олефинов, поступающих из установки для ККПС, не позволяет достигать сравнимых степеней утилизации этилена и пропилена. В то время как, в принципе, более высокая степень использования этилена может быть достигнута при более высоких рабочих температурах, термодинамическое равновесие реакции пропилен/бензол сдвигается в обратном от кумола направлении при

температурах выше 260°C (500°F), что сопровождается значительными потерями продукта.

В совместно рассматриваемой заявке, имеющей приоритет патентной заявки США №60/656945, озаглавленной «Способ алкилирования ароматических углеводородов в паровой фазе», описан способ алкилирования потоков легких ароматических соединений - продуктов нефтепереработки, содержащих бензол, легкими олефинами (этилен, пропилен), поступающими из установки ККПС. Недостатком описанного в этой заявке способа является необходимость учитывать различную реакционную способность этилена и пропилена, из-за которой реакцию проводят на двух различных катализаторах в условиях, пригодных для взаимодействия каждого олефина. Этот способ позволяет оптимизировать конверсию как этилена, так и пропилена, а также поддерживать заданную конверсию бензола. Способ осуществляют в паровой фазе при высоких температурах, достигающих примерно 350°C (примерно 660°F), что, кроме того, приводит к дополнительным затратам по сравнению со способами, проводимыми при более низкой температуре. Кроме того, больший объем, требуемый для осуществления процесса в паровой фазе, может стать препятствием для использования в этом способе существующих установок меньшего объема. Таким образом, желательно разработать способ, осуществляемый при более низких температурах в более плотной жидкой фазе.

В настоящее время мы разработали способ, позволяющий использовать легкие олефины - продукты нефтепереработки, поступающие из установки ККПС, для алкилирования бензола - продукта нефтепереработки с получением продуктов с пределами кипения, соответствующими бензиновой фракции. Применение указанного способа позволяет достигнуть хорошей степени утилизации как этилена, так и пропилена, находящихся в сырье из смеси олефинов, поступающем из установки производства ненасыщенных газов, при работе в условиях, благоприятных для утилизации обоих указанных олефинов. Таким образом, настоящий способ позволяет нефтеперерабатывающим предприятиям выпускать продукцию, отвечающую требованиям по содержанию бензола в бензине, и при этом успешно использовать смесь олефинов, поступающую из установки ККПС. Способ включает использование неподвижного слоя катализатора, для чего требуются лишь незначительные капитальные затраты, и, следовательно, он пригоден для внедрения на нефтеперерабатывающих предприятиях малого и среднего размера; в самом деле, поскольку этот способ осуществляют при низком давлении, его можно внедрять на существующих установках низкого давления лишь после минимальной их модификации.

В соответствии с настоящим изобретением легкие олефины, включающие этилен и пропилен, экстрагируют из отходящих газов установки ККПС, применяя в качестве экстрагента поток легких ароматических соединений, такой как продукт реформинга, который содержит бензол или другие моноциклические ароматические соединения, например ксилол. Раствор, содержащий растворенные легкие олефины, затем направляют в реактор с неподвижным слоем катализатора, в котором ароматические соединения, находящиеся в потоке, подвергаются алкилированию олефинами в жидкофазной реакции, в результате чего получают продукт [C₅₊ - 200°C] [C₅₊ - 400°F], температура кипения которого находится в пределах кипения, соответствующих бензиновой фракции, содержащий алкилароматические соединения. Реакцию проводят в присутствии катализатора, который включает один из цеолитов семейства MWW.

На Фиг.1 схематически показана установка для алкилирования ароматических

соединений, предназначенная для превращения смеси легких олефинов - продуктов нефтепереработки и бензола в автомобильный бензин, при проведении жидкофазной реакции с неподвижным слоем катализатора.

5 На Фиг.2 схематически показана установка для алкилирования ароматических соединений, предназначенная для превращения смеси легких олефинов - продуктов нефтепереработки и бензола в автомобильный бензин, при проведении двухстадийной реакции с неподвижным слоем катализатора, первая стадий которой включает жидкофазную реакцию.

10 Компоновка способа

Упрощенная схема установки алкилирования олефинами показана на Фиг.1. Поток отходящих газов из установки ККПС, включающий смесь легких олефинов, обычно олефины C_2 и C_3 (этилен и пропилен) и некоторое количество олефинов C_4 и парафинов, а также легкие парафины (метан, этан, пропан), направляют по линии 12 в абсорбер 10, в котором этот поток контактирует с потоком легких ароматических углеводородов, содержащим бензол, направляемым в абсорбер по линии 11. В абсорбере происходит селективное поглощение олефинов из отходящих из установки ККПС газов потоком жидких ароматических углеводородов. Компоненты отходящих из установки ККПС газов, не поглощенные потоком ароматических углеводородов, которые в основном представляют собой легкие парафины метан, этан, пропан и бутан и которые затем могут быть использованы в качестве нефтезаводского топочного газа, выпускают из абсорбера через линию 13. Загружаемый материал, содержащий смесь олефинов/бензол, направляют в нагреватель 14 и затем в реактор 15а с защитным слоем. Защитный слой может работать в попеременном режиме, с переключением между двумя слоями 15а, 15b; один слой при этом применяют для удаления загрязняющих веществ из потока, а второй подвергают регенерации, проводимой традиционными способами. При необходимости может быть использована система с тремя защитными слоями, в которой два последовательно работающих слоя применяют для удаления загрязняющих веществ, а третий регенерируют. В системе, включающей три защитных слоя, в которой для достижения малых концентраций загрязняющих веществ применяют два последовательно соединенных сорбционных слоя, каждый слой проходит следующий трехстадийный цикл: регенерацию, работу в качестве второго сорбционного слоя и работу в качестве первого сорбционного слоя.

Из защитного слоя реакционную смесь олефинов и продуктов реформинга направляют в реактор 16 алкилирования, в котором сырье из смеси олефинов реагирует с бензолом и другими моноциклическими ароматическими соединениями на неподвижном слое катализатора алкилирования с образованием желаемого алкилароматического продукта. Алкилированный продукт пропускают по линии 17 в ректификационную колонну 18, в которой его разделяют на легкие погоны, в основном парафиновые побочные продукты реакции алкилирования, и желаемую алкилароматическую фракцию с пределами кипения, соответствующими бензиновой фракции.

50 Реакцию алкилирования проводят в жидкой фазе при сравнительно невысоких температурах, и для управления тепловыделением обычно не требуется разбавления или сдерживания реакции. Соответственно, поскольку применяют простое оборудование и через реактор не пропускают никакого разбавителя, то при этом достигают полного использования производительности реактора. Предпочтительным классом катализаторов алкилирования для этой реакции являются катализаторы,

изготовленные на основе цеолита MWW, описанные ниже.

Для удобства, в защитном слое обычно применяют тот же катализатор, что и в реакторе алкилирования, однако это необязательно: при необходимости, для извлечения загрязняющих веществ из загружаемого материала можно применять другой катализатор или сорбент; обычно применяют более дешевый сорбент для защитного слоя, например, отработанный катализатор из другой операции или сорбент на основе оксида алюминия. Цель защитного слоя - извлечение загрязняющих веществ из загружаемого материала перед тем, как его направляют на катализатор реакции, и для этой цели пригоден целый ряд катализаторов для защитного слоя и ряд подходящих условий, если они отвечают указанной цели.

Олефиновое сырье

Легкие олефины, используемые в настоящем способе в качестве сырья, обычно получают каталитическим крекингом нефтяного сырья, основной целью которого является получение бензина в качестве основного продукта. Способ каталитического крекинга, обычно осуществляемый посредством ККПС, хорошо разработан и, как известно, при помощи этого способа получают большие количества легких олефинов и олефиновых бензинов, а также побочные продукты, например рецикловый газойль, которые далее также подвергают различным операциям очистки. Олефины, которые в первую очередь можно применять для осуществления настоящего способа, представляют собой более легкие олефины, включающие гомологи от этилена до бутена; несмотря на то что более тяжелые олефины, вплоть до октена, также можно включать в предлагаемую обработку, обычно их включают непосредственно в получаемый бензин для повышения его октанового числа. Предлагаемый способ чрезвычайно выгоден, поскольку он хорошо применим для конверсии не только бутена и пропилена, но также и этилена, и поэтому является ценным способом превращения указанных побочных продуктов крекинга в полезные составляющие бензина. По этой причине для переработки в соответствии с предлагаемым способом можно использовать потоки смесей олефинов, например, поток газов, отходящих из ККПС (обычно содержащих этилен, пропилен и бутены), поскольку указанные соединения получают в больших количествах на нефтеперерабатывающих предприятиях. Конверсия фракций олефинов C_3 и C_4 , поступающих из крекинга, непосредственно приводит к получению разветвленных продуктов C_6 , C_7 и C_8 , присутствие которых в бензине крайне желательно с точки зрения воздействия на температуру кипения и октановое число. Потоки смесей олефинов могут быть получены не только в установке ККПС, но и в других технологических установках, включая установку коксования, крекинг-печи для легкого крекинга и термического крекинга. Присутствие диолефинов, которые могут находиться в некоторых из указанных потоков, не является недостатком, поскольку катализ на цеолитах семейства MWW происходит на поверхностных активных центрах, а не во внутренней пористой структуре, как в более традиционных цеолитах, так что закупоривание пор меньше влияет на каталитическую активность. Соответствующее изменение условий позволяет получать продукты соконденсации этилена, который менее химически активен, чем его ближайшие гомологи, если он присутствует в загружаемом сырье. Составы двух типичных газовых потоков, поступающих из ККПС, указаны в Таблицах 1 и 2; при этом в Таблице 1 указан состав потока газов из легкого ККПС, а в Таблице 2 указан состав потока, из которого в газовой установке был извлечен этилен, который затем направляют на использование в топливную систему нефтеперерабатывающего предприятия.

Таблица 1

Поток газов из легкого ККПС		
Компонент	мас. %	мол. %
5 Этан	3,3	5,1
Этилен	0,7	1,2
Пропан	14,5	15,3
Пропилен	42,5	46,8
Изобутан	12,9	10,3
10 н-Бутан	3,3	2,6
Бутены	22,1	18,32
Пентаны	0,7	0,4

Таблица 2

Поток газов C ₃ -C ₄ из ККПС	
Компонент	мас. %
15 1-Пропен	18,7
Пропан	18,1
Изобутан	19,7
20 2-Ме-1-пропен	2,1
1-Бутен	8,1
н-Бутан	15,1
транс-2-бутен	8,7
цис-2-бутен	6,5
изопентан	1,5
25 C ₃ олефины	18,7
C ₄ олефины	25,6
Итого олефинов	44,3

Несмотря на значительную устойчивость катализаторов, используемых в соответствии с настоящим изобретением, они все же чувствительны к некоторым типам загрязняющих веществ (традиционным дезактиваторам цеолитов), особенно к органическим соединениям, содержащим основной атом азота, а также к серусодержащим органическим веществам. Таким образом, если срок службы катализатора необходимо увеличить, то предпочтительно удалять указанные материалы перед вводом потока в установку. Использование мокрой очистки промывочными жидкостями, такими как раствор каустической соды, МЭА или других аминов или водными промывочными жидкостями, обычно позволяет снизить содержание серы до приемлемого уровня, составляющего 10-20 ppm мас., и содержание азота - до следовых концентраций, легко переносимых катализатором. Одним из преимуществ предлагаемого способа является то, что он не слишком чувствителен к содержанию воды, то есть необходимость регулирования количества воды, поступающей в реактор, в этом способе менее выражена, чем при использовании установок с ТФК. В отличие от ТФК поддержание активности цеолитового катализатора не требует присутствия воды, и поэтому перед вводом в установку сырье можно высушить. Для поддержания адекватной активности катализатора и в то же время для поддержания целостности катализатора, содержание воды в традиционных установках с применением ТФК необходимо обеспечивать в диапазоне от 300 до 500 ppm мас. Цеолитовые катализаторы, предлагаемые согласно настоящему изобретению, могут выдерживать приблизительно до 1000 ppm масс. воды, однако при содержании воды, превышающем 800 ppm масс., активность катализатора может снижаться в зависимости от температуры.

Ароматическое сырье

Как описано выше, кроме легких олефинов в способ загружают поток ароматических углеводородов, содержащих бензол. Этот поток может содержать и другие моноциклические ароматические соединения, включая алкилароматические соединения, например толуол, этилбензол, пропилбензол (кумол) и ксилолы. На нефтеперерабатывающих предприятиях, имеющих связанные с ними нефтехимические производства, указанные алкилароматические соединения извлекают и используют как ценные химикаты или, в альтернативном случае, их продают для использования в тех же целях. Поскольку они считаются менее токсичными, чем бензол, их включение в загружаемый поток ароматических углеводородов не противоречит экологическим нормам, и их присутствие также не вызывает возражений, если условия проведения реакции не ведут к образованию высших алкилароматических соединений, температуры которых не соответствуют пределам кипения бензиновой фракции или присутствие которых в бензине нежелательно, например дуурола. Количество бензола в этом потоке в основном определяется его источником и последовательностью обработки, но в большинстве случаев он обычно содержит по меньшей мере 5 об.% бензола;

более типичное значение составляет минимум 12 об.%, более конкретно, приблизительно от 20 об.% до 60 об.% бензола. Обычно основным источником этого потока является поток, извлекаемый из установки реформинга, который является готовым источником легких ароматических соединений. Потоки, извлекаемые из установки реформинга, могут представлять собой потоки с полным спектром содержащихся продуктов, легкие погоны реформинга, тяжелые погоны реформинга или основные (средние) погоны реформинга. Эти фракции обычно содержат меньшие количества более легких углеводородов, обычно приблизительно менее 10% C_5 и низших углеводородов и небольшие количества более тяжелых углеводородов обычно приблизительно менее 15% углеводородов C_7+ . Указанные загружаемые потоки продуктов реформинга содержат очень небольшие количества серы, поскольку, как правило, перед проведением реформинга их подвергают десульфуризации, в результате которой получаемый в соответствии с современными способами бензин содержит приемлемо низкие количества серы, соответствующие современным требованиям к содержанию серы в топливе.

Потоки реформинга обычно извлекают из установки реформинга с неподвижным слоем катализатора, установки с переменным использованием слоев или из установки с движущимся слоем катализатора. Наиболее полезной фракцией реформинга является средний погон. Предпочтительно это фракция реформинга с относительно узким температурным диапазоном кипения, т.е. фракция C_6 или C_6/C_7 . Эта фракция представляет собой сложную смесь углеводородов, отводимых из верхней части гексаноотгонной колонны, устанавливаемой после гептаноотгонной колонны. Состав может изменяться в некоторых пределах в зависимости от нескольких факторов, включающих жесткость рабочих условий в установке реформинга и состав сырья, загружаемого в установку реформинга. Углеводороды C_5 , C_4 и низшие углеводороды обычно извлекают из указанных потоков в пентаноотгонной колонне и бутаноотгонной колонне. Таким образом, обычно средний погон реформинга может содержать по меньшей мере 70 мас.% углеводородов C_6 (ароматических и неароматических) и предпочтительно по меньшей мере, 90 мас.% углеводородов C_6 .

Другие источники ароматических, обогащенных бензолом загружаемых продуктов включают лигроин из легкого ККПС, лигроин коксования или бензин пиролиза, но

при обычной работе нефтеперерабатывающего предприятия все подобные источники ароматических углеводородов менее важны или менее значительны.

Температурный диапазон кипения указанных обогащенных бензолом фракций может быть охарактеризован конечной температурой кипения, составляющей приблизительно 120°C (250°F) и предпочтительно не превышающей 110°C (230°F). Предпочтительно температурный диапазон кипения составляет от 40°C до 100°C (от 100°F до 212°F) и более предпочтительно от 65°C до 95°C (от 150°F до 200°F) и еще более предпочтительно от 70°C до 95°C (от 160°F до 200°F).

Составы двух типичных средних погонов потоков реформинга указаны в нижеследующих Таблицах 3 и 4. Поток реформинга, указанный в Таблице 3, содержит относительно большее количество парафинового погона; тем не менее, он содержит больше бензола, чем погон, указанный в Таблице 3, что делает его весьма пригодным субстратом для предлагаемого способа алкилирования.

Средний погон C ₆ -C ₇ продуктов реформинга		Таблица 3
ИОЧ (исследовательское октановое число)	82,6	
МОЧ (моторное октановое число)	77,3	
Состав, мас. %		
изо-C ₅	0,9	
н-C ₅	1,3	
C ₅ нафтены	1,5	
изо-C ₆	22,6	
н-C ₆	11,2	
C ₆ нафтены	1,1	
Бензол	32,0	
изо-C ₇	8,4	
н-C ₇	2,1	
C ₇ нафтены	0,4	
Толуол	17,7	
изо-C ₈	0,4	
н-C ₈	0,0	
C ₈ ароматические соединения	0,4	

Средний погон C ₆ -C ₇ парафиновых продуктов реформинга		Таблица 4
ИОЧ (исследовательское октановое число)	78,5	
МОЧ (моторное октановое число)	74,0	
Состав, мас. %		
изо-C ₅	1,0	
н-C ₅	1,6	
C ₅ нафтены	1,8	
изо-C ₆	28,6	
н-C ₆	14,4	
C ₆ нафтены	1,4	
Бензол	39,3	
изо-C ₇	8,5	
н-C ₇	0,9	
C ₇ нафтены	0,3	
Толуол	2,3	

Потоки реформинга обычно извлекают из установки реформинга с неподвижным слоем катализатора, установки с переменным использованием слоев или из установки с движущимся слоем катализатора. Наиболее полезной фракцией реформинга является средний погон. Предпочтительно это фракция реформинга с относительно узким температурным диапазоном кипения, т.е. фракция C_6 или C_6/C_7 . Эта фракция представляет собой сложную смесь углеводородов, отводимых из верхней части гексаноотгонной колонны, устанавливаемой после гептаноотгонной колонны. Состав может изменяться в некоторых пределах в зависимости от нескольких факторов, включающих жесткость рабочих условий в установке реформинга, и состав сырья, загружаемого в установку реформинга. Углеводороды C_5 , C_4 и низшие углеводороды обычно извлекают из указанных потоков в пентаноотгонной колонне и бутаноотгонной колонне. Таким образом, обычно средний погон реформинга может содержать по меньшей мере 70 мас.% углеводородов C_6 (ароматических и неароматических) и предпочтительно по меньшей мере, 90 мас.% углеводородов C_6 .

Другие источники ароматических, обогащенных бензолом загружаемых продуктов включают лигроин из легкого ККПС, лигроин коксования или бензин пиролиза, но при обычной работе нефтеперерабатывающего предприятия все подобные источники ароматических углеводородов менее важны или менее значительны.

Температурный диапазон кипения указанных обогащенных бензолом фракций может быть охарактеризован конечной температурой кипения, составляющей приблизительно $120^{\circ}C$ ($250^{\circ}F$) и предпочтительно не превышающей $110^{\circ}C$ ($230^{\circ}F$). В большинстве случаев температурный диапазон кипения составляет от $40^{\circ}C$ до $100^{\circ}C$ (от $100^{\circ}F$ до $212^{\circ}F$), обычно от $65^{\circ}C$ до $95^{\circ}C$ (от $150^{\circ}F$ до $200^{\circ}F$) и в большинстве случаев от $70^{\circ}C$ до $95^{\circ}C$ (от $160^{\circ}F$ до $200^{\circ}F$).

Абсорбер

Ароматическое сырье и легкие олефины контактируют друг с другом при пропускании через абсорбер. Контакт между двумя загружаемыми потоками осуществляют таким способом, который способствует сорбции легких олефинов в потоке жидких ароматических углеводородов. Абсорбер обычно представляет собой колонну для контактного взаимодействия жидкости и паров, которую традиционно конструируют так, чтобы обеспечить хорошее взаимодействие между двумя фазами, протекающими друг через друга внутри этой колонны. Такие колонны обычно работают в противоточном режиме, при котором жидкость, направляемая в виде обедненного растворителя во впускное отверстие, находящееся сверху колонны, протекает вниз под действием силы тяжести, в то время как газ вводят в нижнюю часть колонны, и он поднимается вверх, контактируя с текущей вниз жидкостью; при этом внутри колонны расположены элементы, способствующие обмену между фазами, например, тарелки с отверстиями, тарелки с барботажными колпачками, структурированная насадка или другие традиционные средства. Обогащенный раствор, содержащий абсорбированные олефины, извлекают из нижней части колонны и направляют в реактор алкилирования.

Степень абсорбции олефинов потоком ароматических углеводородов зависит, в первую очередь, от контактной температуры и давления, отношения объемов потока ароматических углеводородов и олефинов, состава двух потоков и эффективности контактной колонны. В общем случае, абсорбция олефинов потоком жидкого загружаемого материала протекает более эффективно при пониженной температуре, повышенном давлении и повышенном отношении жидкость: олефины. Воздействие температуры и давления на извлечение олефинов жидкостным потоком показано в

Таблице 5, приведенной ниже:

Таблица 5		
Извлечение олефинов		
Р, кПа избыт. (фунт/кв. дюйм избыт.)	Температура, °C (F)	Процент извлечения олефинов
5 1172 (170)	41 (105)	58
1172 (170)	16 (60)	69
1724 (250)	41 (105)	69
1724 (250)	16 (60)	76
10 3450 (500)	41 (105)	69
3450 (500)	16 (60)	94

Таким образом, если рабочие температуры и давления в абсорбере аналогичны указанным выше, например, температура достигает приблизительно 100°C или 120°C, давления достигают приблизительно 3500 кПа избыт. или, например, 2000 кПа избыт., то можно ожидать, что степень извлечения олефинов в контактной колонне с традиционной эффективностью будет составлять от 50 до 90%. Большинство ароматических потоков преимущественно абсорбирует более тяжелые олефины, так что легкие газы, извлекаемые из абсорбера, относительно обогащены этими компонентами. Как указано в совместно рассматриваемой заявке, испрашивающей приоритет патентной заявки США №60/656945, озаглавленной «Способ алкилирования углеводородов в паровой фазе», пропилен более реакционноспособен в реакции алкилирования ароматических углеводородов при более низких температурах, чем этилен; по этой причине для последующего проведения реакции жидкофазного алкилирования, которую проводят в относительно мягких условиях, более выгодна предпочтительная абсорбция пропиленового компонента. Таким образом, выбор рабочих условий абсорбера влияет на содержание олефинов в потоке ароматических углеводородов, с которым загружаемый материал направляют в реактор алкилирования. Получаемое соотношение олефинов и ароматических углеводородов должно быть выбрано таким образом, чтобы количество олефинов было достаточным для использования всего бензола, находящегося в загружаемом потоке ароматических углеводородов в выбранных условиях реакции. Обычно соотношение олефинов и ароматических углеводородов, требуемое для осуществления операции алкилирования, находится в диапазоне от 0,5:1 до 2:1 (см. ниже), и для достижения требуемого соотношения условия в абсорбере определяют эмпирически.

Непоглощенные олефины, которые проходят через абсорбер, преимущественно состоят из более легких олефинов, в основном из этилена, который может быть использован в отдельной операции алкилирования, проводимой при более высокой температуре в паровой фазе. На Фиг.2 показана упрощенная схема способа, предназначенного для указанной обработки. Компоновка аналогична схеме, показанной на Фиг.1; одинаковые компоненты обозначены одинаковыми цифровыми обозначениями. Однако на схеме Фиг.2 поток непоглощенных олефинов извлекают из абсорбера через линию 20 и затем через нагреватель и/или теплообменник 21 направляют в реактор 22 алкилирования в паровой фазе, в который также загружают дополнительное ароматическое сырье через линию 23, пропуская через нагреватель/теплообменник 24, тепловыделение в котором достаточно для нагревания реагентов до температуры, требуемой для проведения реакции алкилирования в реакторе 22. В реакторе 22 более легкие олефины, преимущественно этилен, используют для алкилирования ароматических соединений по реакции, протекающей в паровой фазе на неподвижном слое катализатора, которую, предпочтительно,

проводят на катализаторе, включающем цеолит с промежуточным размером пор, например, ZSM-5, который более активен для конверсии этилена, чем цеолит типа MWW, предпочтительно выбираемый для проведения жидкофазной реакции в реакторе 10. Алкилароматический продукт извлекают из реактора 22 посредством

5 линии 25 и направляют в ректификационную колонну 18, представляющую собой обычную перегонную колонну для продуктов, получаемых в обоих реакторах.

Каталитическая система

Каталитическая система, применяемая в способе жидкофазного алкилирования, предлагаемом согласно настоящему изобретению, предпочтительно содержит катализатор, изготовленный на основе цеолита семейства MWW, поскольку такие катализаторы чрезвычайно активны в желаемой реакции алкилирования ароматических соединений легкими олефинами, в частности пропиленом. Однако для проведения указанной реакции жидкофазного алкилирования могут быть

15 использованы и другие катализаторы, например, катализаторы на основе молекулярных сит, включающие катализаторы, изготовленные на основе ZSM-5, описанные в патентах США №№3755483 и 4393262 для приготовления нефтехимического кумола из нефтезаводского бензола и пропилена; катализаторы, изготовленные на основе бета-цеолита, описанные в патенте США №4891458, или катализаторы, изготовленные на основе SSZ-25, описанные в патенте США №5149894, каждый из которых, как сообщали, активен в реакции алкилирования легких ароматических соединений пропиленом.

Цеолит MWW

Было установлено, что семейство MWW цеолитовых материалов имеет характеристическую структуру решетки, проявляющую уникальные и интересные каталитические свойства. Топология MWW состоит из двух независимых систем пор: двухмерных каналов из синусоидальных десятичленных колец, отделенных друг от друга второй двухмерной системой пор, включающей двенадцатичленные кольца суперячеек, соединенных друг с другом посредством окон десятичленных колец.

30 Кристаллическая решетки MWW является гексагональной, и в цеолите молекулы диффундируют вдоль направлений [100], т.е. отсутствует сообщение между порами вдоль направления с. В гексагональных пластинчатых кристаллах цеолитов типа MWW кристаллы формируются вдоль направления "с" из относительно небольшого количества элементарных решеток, в результате чего большую часть каталитической активности обеспечивают активные центры, расположенные на внешней поверхности кристаллов, формирующиеся в виде чашевидных углублений. Во

40 внутренней структуре некоторых членов семейства, например, MCM-22, чашевидные углубления соединяются друг с другом, образуя суперячейку. С момента его открытия, опубликованного Leonovicz et al. в Science 264, 1910-1913 [1994], семейство цеолитов MCM-22 привлекало значительное внимание ученых, и позднее было установлено, что семейство включает ряд таких цеолитовых материалов, как PSH-3, MCM-22, MCM-49, MCM-56, SSZ-25, ERB-1, ITQ-1 и другие (Lobo et al. AlChE Annual Meeting 1999, Paper 292J).

Взаимосвязь между различными членами семейства MCM-22 была рассмотрена в многочисленных публикациях. Четыре самых значимых члена этого семейства - MCM-22, MCM-36, MCM-49 и MCM-56. Сразу после синтеза из смеси, включающей источники диоксида кремния, оксида алюминия, натрия и гексаметиленмина, применяемого в качестве органической молекулы-шаблона, исходным продуктом является предшественник MCM-22 или MCM-56 в зависимости от отношения диоксид

50

кремния/оксид алюминия в исходной смеси для синтеза. При отношениях диоксид кремния/оксид алюминия, превышающих 20, получают предшественник МСМ-22, включающий вертикально ориентированные слои, соединенные водородными связями, в то время как случайно ориентированные, несвязанные слои МСМ-56 получают при более низких отношениях диоксид кремния/оксид алюминия. Оба указанных материала могут быть превращены в набухший материал под действием инициатора образования столбчатой структуры и последующего обжига, в результате чего получают ламинарную (слоистую) столбчатую структуру МСМ-36. Только что синтезированный предшественник МСМ-22 может быть непосредственно превращен с помощью обжига в МСМ-22, идентичный обожженному МСМ-49, промежуточному продукту, получаемому кристаллизацией случайно ориентированного только что синтезированного МСМ-56. В МСМ-49 слои ковалентно связаны, и расстояние между слоями несколько больше, чем в обожженных материалах МСМ-22/МСМ-49. Несинтезированный МСМ-56 может быть подвергнут обжигу с получением обожженного МСМ-56, который отличается от обожженного МСМ-22/МСМ-49 наличием случайно ориентированной, а не ламинарной (слоистой) структуры. В патентной литературе МСМ-22 описан в патенте США №4954325, а также в патентах США №№5250777, 5284643 и 5382742. МСМ-49 описан в патенте США №5236575; МСМ-36 описан в патенте США №5229341, а МСМ-56 описан в патенте США №5362697.

Предпочтительным материалом, применяемым в качестве компонента МWW каталитической системы, является МСМ-22. Было обнаружено, что можно применять как «свежий», то есть ранее не использованный МСМ-22, так и регенерированный МСМ-22. Можно применять регенерированный МСМ-22, который до регенерации использовали для осуществления любого каталитического способа, для которого этот катализатор пригоден; однако, как было обнаружено, наиболее эффективным для осуществления предлагаемого способа конденсации является МСМ-22, который до регенерации использовали для приготовления ароматических соединений, например, этилбензола или кумола, по реакции алкилирования или трансалкилирования. Способ приготовления кумола (алкилированием) описан в патенте США №4992606. Способы приготовления этилбензола описаны в патентах США №№3751504, 4547605 и 4016218; в патентах США №№4962256, 4992606, 4954663, 5001295 и 5043501 описано алкилирование ароматических соединений различным алкилирующими агентами на катализаторах, включающих цеолиты МWW, например, PSH-3 или МСМ-22. В патенте США №5334795 описан жидкофазный синтез этилбензола на МСМ-22.

После использования в качестве катализаторов в способах синтеза кумола, этилбензола и других ароматических соединений катализаторы МСМ-22 могут быть регенерированы традиционными способами, включающими окисление воздухом, так же как и другие цеолитовые катализаторы.

Цеолит с промежуточным размером пор

Как было отмечено выше, для проведения реакции более легкой части олефинового загружаемого материала, преимущественно этилена, может возникнуть необходимость проведения второй операции алкилирования с использованием других условий и добавочного количества загружаемых ароматических соединений. В этом случае реакцию предпочтительно проводят в паровой фазе при более высокой температуре, с использованием различных катализаторов на основе молекулярных сит, содержащих цеолит с промежуточным размером пор, например ZSM-5, более активный в реакции алкилирования ароматических углеводородов этиленом. Это

семейство цеолитов отличается тем, что эффективный размер их пор обычно составляет приблизительно менее 0,7 нм, и/или окна пор в кристаллической структуре образованы 10-членными кольцами. Термин «промежуточный размер пор» означает, что диаметр эффективного отверстия пор рассматриваемых цеолитов обычно

составляет от 0,5 до 0,65 нм, если молекулярное сито находится в H-форме. Эффективный размер пор цеолитов может быть измерен с помощью методик стандартной адсорбции с применением веществ, имеющих известный минимальный кинетический диаметр. См. Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974 (в частности, Глава 8) и Anderson et al., J. Catalysis 58, 114 (1979).

Цеолиты со средним или промежуточным размером пор представлены цеолитами, имеющими структуру ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48 и оффретитом TMA (тетраметиламония). По функциональным причинам среди указанных цеолитов предпочтительными являются ZSM-5 и ZSM-11; из них предпочтительным является ZSM-5, поскольку он наиболее доступен коммерчески в значительных количествах, и его поставляет большое количество производителей.

Активность двух цеолитовых компонентов катализатора или катализаторов, применяемых согласно способу настоящего изобретения, является существенной. Кислотную активность цеолитовых катализаторов обычно определяют по шкале альфа, описанной в J.Catalysis, Vol.VI, pp.278-287 (1966). В этой публикации описано, что цеолитовый катализатор вводят в контакт с гексаном в условиях, описанных в публикации, и затем измеряют количество гексана, подвергнутого крекингу. На основании указанных измерений рассчитывают значение «альфа», которое характеризует активность катализатора в крекинге гексана. Указанное значение альфа используют для определения уровня активности цеолитов. Для осуществления предлагаемого способа значение альфа катализатора должно составлять приблизительно более приблизительно 1,0; если значение альфа катализатора не превышает приблизительно 0,5, то считают, что такой катализатор неактивен в крекинге гексана. Значение альфа цеолита с промежуточным размером пор типа ZSM-5, предпочтительно применяемого для проведения реакции между этиленом и ароматическими углеводородами, предпочтительно составляет по меньшей мере 10 или более, например, от 50 до 100 или еще больше. Значение альфа цеолита MWW, предпочтительно применяемого для проведения жидкофазной реакции, менее критично; тем не менее, для получения заметной активности необходимо, чтобы значение альфа составляло по меньшей мере 1, и предпочтительными являются значения, превышающие 10.

Матрица катализатора

Кроме цеолитового компонента, катализатор обычно содержит материал матрицы или связующее вещество для придания катализатору достаточной прочности, а также желаемых характеристик пористости. Однако катализаторы с высокой активностью могут быть изготовлены без применения связующего вещества с помощью подходящих способов экструзии, например, описанных в патенте США №4908120. Если катализатор включает материал матрицы, то подходящие материалы включают оксид алюминия, диоксид кремния, алюмосиликаты, диоксид титана, диоксид циркония и другие неорганические оксиды, обычно применяемые для изготовления катализаторов на основе молекулярных сит. Содержание цеолита типа MCM-22 или ZSM-5 (промежуточный размер пор) в готовых связанных катализаторах, применяемых для проведения способа по настоящему изобретению, обычно составляет от 20 до 70 мас.%, и в большинстве случаев от 25 до 65 мас.%. При

приготовлении связанного катализатора активный ингредиент обычно диспергируют в материале матрицы с использованием водной суспензии катализатора и матрицы, после чего активный компонент и матрицу экструдуют в виде желаемой формы, например в виде цилиндров, полых цилиндров, трилистников, четырехлепестковых частиц и т.д. Для облегчения экструзии во время диспергирования в смесь может быть добавлено связующее вещество, например глина, повышающее прочность готового материала катализатора и обеспечивающее наличие других требуемых свойств твердого тела. Количество глины в готовом катализаторе обычно не превышает 10 мас.% от общей массы готового катализатора. Несвязанные (или, в альтернативном случае, самосвязанные) катализаторы удобно приготавливать с помощью экструзионного способа, описанного в патенте США №4582815, в котором описан способ получения экструдированных продуктов и сами продукты, полученные с помощью этого способа. Описанный способ позволяет получать экструдаты с высокой поддерживающей прочностью на традиционном экструзионном оборудовании, и соответственно это способ чрезвычайно полезен при изготовлении обогащенных диоксидом кремния катализаторов. Катализаторы изготавливают диспергированием цеолита в воде при содержании твердого вещества, от 25 до 75 мас.% в присутствии от 0,25 до 10% материала основания, например, гидроксида натрия. Более подробное описание можно найти в патенте США №4582815.

Образование продукта

При проведении способа алкилирования протекает ряд реакций, механизмы которых различны. Олефины, находящиеся в загружаемом потоке, реагируют с моноциклическими ароматическими соединениями, находящимися в ароматическом сырье, с образованием моноциклических алкилароматических соединений, имеющих высокое октановое число. Как уже было отмечено выше, на реакции алкилирования ароматических соединений этиленом более благоприятно влияет присутствие цеолитовых катализаторов с промежуточным размером пор, в то время как на реакции алкилирования ароматических соединений пропиленом более благоприятно влияет присутствие цеолитовых катализаторов MWW.

Протекание принципиальных реакций алкилирования и трансалкилирования ароматических соединений олефинами в значительной степени преобладает по сравнению с протеканием менее значимых реакций олигомеризации олефинов, которые также имеют место, поскольку ароматические соединения легко адсорбируются катализатором и преобладающе занимают каталитические активные центры, что делает реакцию самоконденсации олефинов менее вероятной, пока присутствует достаточное количество ароматических соединений. Скорости реакции и термодинамические параметры реакций конденсации также благоприятствуют протеканию прямых реакций олефинов с ароматическими соединениями. Однако, какими бы ни были механизмы реакций, можно ожидать образования ряда алкилароматических продуктов, включающих различные количества атомов углерода.

Цель обычно состоит в получении продуктов, число атомов углерода в которых не превышает 14 и предпочтительно не превышает 12, так как наиболее ценными углеводородами в бензине с точки зрения летучести, определяемой при помощи упругости паров бензина по Рейду, и с точки зрения работы двигателя в различных режимах являются углеводороды C_7-C_{12} . Таким образом, предпочтительно протекание ди- и три-алкилирования, поскольку, если в загружаемом материале присутствуют обычные олефины C_2 , C_3 и C_4 , а в ароматическом загружаемом материале присутствует в основном бензол, то при этом легко образуются

алкилароматические продукты, содержащие приблизительно от 10 до 14 атомов углерода. В зависимости от состава сырья, рабочих условий и типа установки можно варьировать номенклатуру продуктов, эмпирически подбирая оптимальные условия для получения желаемого распределения продуктов.

После отделения легких погонов от конечного потока газов, отходящего из реактора, продукт, температура кипения которого находится в температурном диапазоне кипения бензиновой фракции, отбирают из десорбера или ректификационной колонны. Так как продукт содержит большое количество алкилароматических соединений с высоким октановым числом, то его октановое число обычно составляет по меньшей мере 92 и часто более, например, 95 или даже 98. Этот продукт представляет собой ценный компонент в смеси резервуара нефтеперегонного завода для получения высокосортного бензина.

Параметры способа

Предлагаемый способ отличается тем, что его можно проводить при давлении от низкого до умеренного. В общем случае, достаточное давление составляет приблизительно до 7500 кПа избыт. (приблизительно 1100 фунтов на кв. дюйм избыт.). Однако с точки зрения удобства и экономики предпочтительно применяют давление от низкого до умеренного, составляющее приблизительно до 3500 кПа избыт. (приблизительно 500 фунтов на кв. дюйм избыт.), что позволяет использовать оборудование низкого давления. Обычно применяемые давления составляют приблизительно от 700 до 15000 кПа избыт. (приблизительно от 100 до 2175 фунтов на кв. дюйм избыт.), предпочтительно, от 1500 до 4000 кПа избыт. (приблизительно от 220 до 580 фунтов на кв. дюйм избыт.).

При работе в жидкой фазе общая температура составляет приблизительно от 90° до 250°C (приблизительно от 195° до 480°F), обычно не выше 200°C (приблизительно 390°F). Температуру можно регулировать обычными средствами регулирования скорости загрузки и рабочей температуры или, при необходимости, применяя разбавление или сдерживание реакции. Если применяют дополнительную операцию, проводимую в паровой фазе, то для достижения требуемой степени превращения этилена условия проведения реакции на цеолите с промежуточным размером пор должны быть более жесткими, как описано в заявке, испрашивающей приоритет патентной заявки США No. 60/656945, озаглавленной «Способ алкилирования в паровой фазе», например, температура должна составлять от 200° до 325°C (приблизительно от 400° до 620°F).

Объемная скорость загружаемых олефинов обычно составляет от 0,5 до 5,0 WHSV [количество нефтепродукта на единицу массы катализатора в час] (час^{-1}), и в большинстве случаев, от 0,75 до 3,0 WHSV (час^{-1}); удобное рабочее значение находится в диапазоне от 1,0 до 2,5 WHSV (час^{-1}). Отношение количества ароматического сырья к количеству олефинового сырья зависит от содержания ароматических углеводородов в сырье, в основном, от содержания бензола, который превращают в алкилароматические соединения, и от степени превращения ароматических углеводородов и олефинов в применяемых реакционных условиях. Обычно отношение ароматические соединения/олефины составляет приблизительно от 0,5:1 до 5:1 (масс.), и в большинстве случаев от 1:1 до 2:1 (масс.). Добавления водорода не требуется.

Формула изобретения

1. Способ получения продукта с пределами кипения, соответствующими бензиновой

фракции, из потока сырья из смеси легких олефинов, включающего этилен и пропилен, и потока жидкого ароматического сырья, включающего бензол, включающий:

экстракцию легких олефинов из потока газообразных олефинов, включающих этилен и пропилен, путем растворения противотоком при температуре до 120°C и давлении до 3500 кПа избыт, в потоке легких ароматических углеводородов, содержащем от 5 до 60 мас.% бензола, с получением потока экстракта, содержащего экстрагированные олефины в ароматических углеводородах, и потока, содержащего несорбированные олефины;

алкилирование ароматических углеводородов, содержащихся в потоке экстракта, экстрагированными олефинами, растворенными в потоке ароматических углеводородов, на неподвижном слое твердого катализатора алкилирования на основе молекулярных сит, включающем цеолит семейства MWW, путем реакции в жидкой фазе при температуре не более 250°C, массовом соотношении ароматические углеводороды: олефины от 0,5:1 до 5:1 и объемной скорости олефинов от 0,5 до 5,0 с образованием продукта с пределами кипения, соответствующими бензиновой фракции, содержащего алкилароматические углеводороды, включая алкилбензолы, подачу потока, содержащего несорбированные олефины, на стадию парофазного алкилирования, на котором олефины, содержащиеся в этом потоке, приводят в контакт с дополнительным потоком легких ароматических углеводородов, содержащем от 5 до 60 мас.% бензола, для алкилирования ароматических углеводородов в этом потоке несорбированными олефинами в каталитической реакции в паровой фазе на неподвижном слое катализатора, включающего цеолитный катализатор ZSM-5, при температуре от 200 до 325°C, с получением алкилированных ароматических углеводородов, включая алкилбензолы, и

фракционирование продуктов стадии жидкофазного алкилирования и стадии парофазного алкилирования в общей ректификационной колонне с получением продукта с пределами кипения, соответствующими бензиновой фракции, содержащего алкилароматические соединения.

2. Способ по п.1, в котором поток ароматического сырья включает продукт реформинга.

3. Способ по п.1, в котором поток сырья из смеси легких олефинов, включает олефины от C₂ до C₄.

4. Способ по п.1, в котором цеолит семейства MWW включает MCM-22.

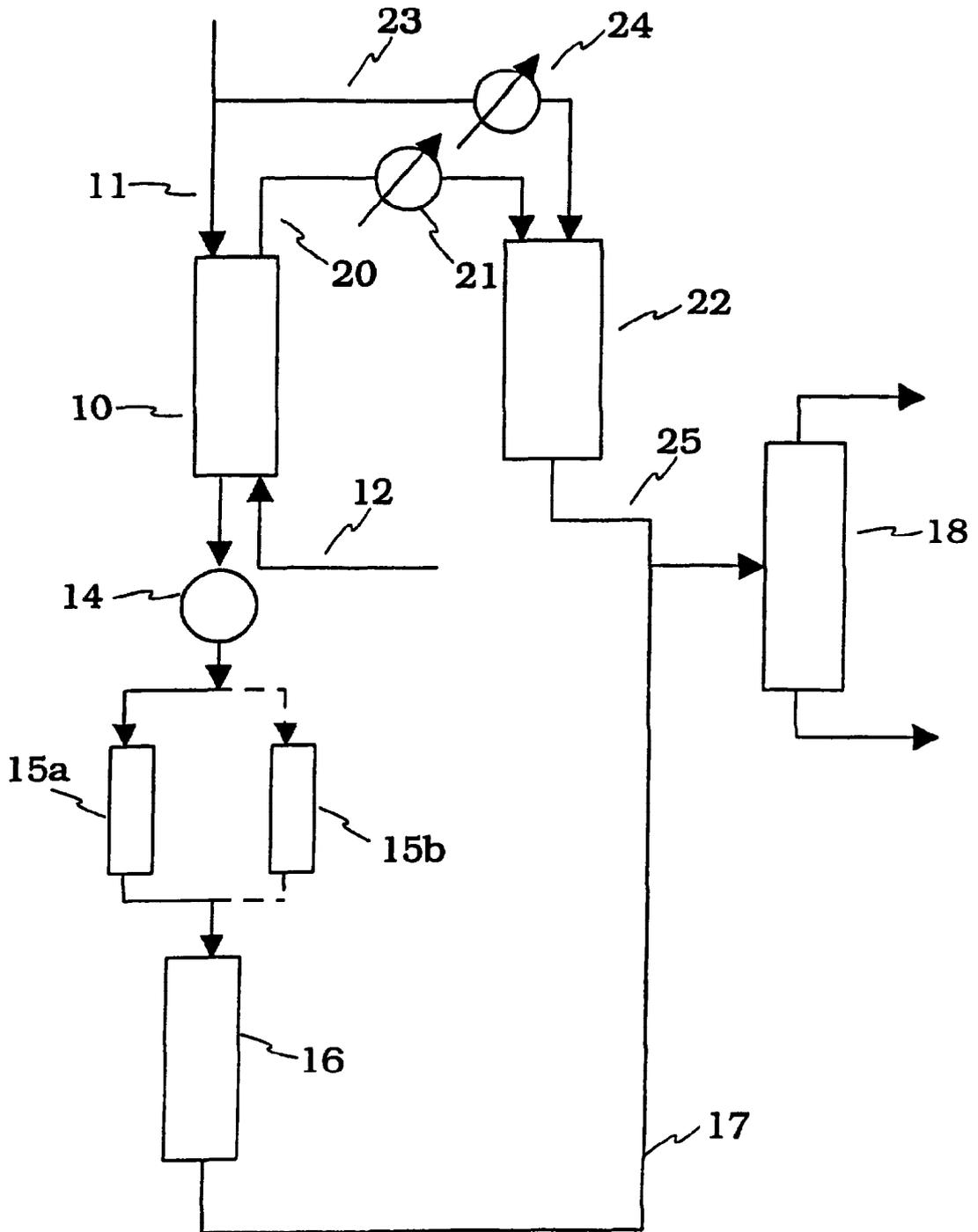
5. Способ по п.4, в котором поток олефинового сырья вводят в реакцию с потоком ароматического сырья в присутствии катализатора на основе цеолита MCM-22 при температуре от 150 до 250°C.

6. Способ по п.5, в котором поток олефинового сырья вводят в реакцию с потоком ароматического сырья в присутствии катализатора на основе цеолита MCM-22 при температуре от 150 до 200°C.

7. Способ по п.1, в котором поток ароматического сырья содержит от 25 до 40 мас.% бензола.

8. Способ по п.1, в котором поток олефинового сырья вводят в реакцию с потоком ароматического сырья в присутствии катализатора на основе цеолита MWW при давлении не выше 3000 кПа избыт.

9. Способ по п.1, в котором поток олефинового сырья вводят в реакцию с потоком ароматического сырья при давлении не выше 3000 кПа избыт.



Фиг.2