

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **020204**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2014.09.30**

(51) Int. Cl. *C07C 1/26* (2006.01)  
*C07C 9/14* (2006.01)

(21) Номер заявки  
**200900069**

(22) Дата подачи заявки  
**2005.04.15**

---

(54) **СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ  
(ВАРИАНТЫ)**

---

(31) **10/826,885; 11/101,886**

(56) US-A-5087786  
US-A-4795843  
SU-A-694483

(32) **2004.04.16; 2005.04.08**

(33) **US**

(43) **2009.12.30**

(62) **200601595; 2005.04.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**МАРАТОН ДжеТеЭф ТЕКНОЛОДЖИ,  
ЛТД. (US)**

(72) Изобретатель:  
**Вэйкуилис Джон Дж. (US)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н., Павловский А.Н.,  
Назина Е.Е. (RU)**

---

(57) Настоящее изобретение относится к способам превращения газообразных низкомолекулярных алканов в жидкие углеводороды, полезные для производства топлива, и, в частности, к способу, в котором газ, содержащий низкомолекулярные алканы, реагирует с сухим паром брома с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты, которые, в свою очередь, реагируют на кристаллическом алюмосиликатном катализаторе с образованием высокомолекулярных жидких углеводородов. Раскрыты различные способы удаления паров бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных углеводородов и генерирования брома из бромисто-водородной кислоты для использования в способе.

**B1**

**020204**

**020204  
B1**

Данная заявка является выделенной заявкой из евразийской заявки №200601595/26, поданной 29 сентября 2006 г. и озаглавленной "Способ преобразования газообразных алканов в жидкие углеводороды".

### **Область изобретения**

Настоящее изобретение относится к способам превращения газообразных низкомолекулярных алканов в жидкие углеводороды, полезные для производства топлива, и, в частности, к способу, в котором газ, содержащий низкомолекулярные алканы, реагирует с сухим паром брома с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты, которые, в свою очередь, реагируют на кристаллическом алюмосиликатном катализаторе с образованием высокомолекулярных жидких углеводородов.

### **Уровень техники**

Природный газ, который состоит в первую очередь из метана и других лёгких алканов, открыт в больших количествах по всему миру. Многие из мест, в которых открыт природный газ, находятся вдали от населённых районов, которые имеют значительные инфраструктуры газовых трубопроводов или рынков, требующий природного газа. Вследствие низкой плотности природного газа его транспортировка в газообразном виде по трубопроводам или в качестве сжатого газа в сосудах является дорогостоящей. Соответственно, существуют практические и экономические пределы на расстояние, на которое природный газ можно транспортировать в газообразном виде. Для более экономичной транспортировки природного газа на большие расстояния зачастую используется криогенное сжижение природного газа (СПГ) (LNG). Однако этот процесс СПГ дорог, и имеются ограниченные установки обратной газификации лишь в небольшом числе стран, которые оснащены для импорта СПГ.

Другое использование метана, найденного в природном газе, состоит в подаче его в способы производства метанола. Метанол производится в промышленном масштабе путём превращения метана в газ для химического синтеза ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) при высоких температурах (приблизительно  $1000^\circ\text{C}$ ), с последующим синтезом при высоких давлениях (приблизительно 100 атмосфер). Существует несколько типов технологий для производства газа для химического синтеза ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) из метана. Среди них - риформинг метана паром (РМП) (SMR), частичное окисление (ЧО) (POX), автотермический риформинг (АТР) (ATR), риформинг нагретым газом (РНГ) (GHR) и различные их комбинации. РМП и РНГ работают при высоких давлениях и температурах, обычно превышающих  $600^\circ\text{C}$ , и требуют дорогих печей или реакторов, содержащих специальные трубы из тепло- и коррозионно-стойких сплавов с дорогим катализатором риформинга. Способы ЧО и АТР работают при высоких давлениях и ещё более высоких температурах, обычно превышающих  $1000^\circ\text{C}$ . Поскольку в практике не известны металлы или сплавы, которые могут работать при таких температурах, требуются сложные и дорогостоящие футерованные реакторы и работающие на имеющем высокое давление отходящем тепле бойлеры, чтобы быстро охлаждать и остужать выходящий газ для химического синтеза. Кроме того, требуются значительные капитальные затраты и большие объёмы мощности для сжатия кислорода или воздуха для этих способов, проходящих при высоких давлениях. Таким образом, из-за высоких используемых температур и давлений технология газа для химического синтеза является дорогой, приводящей к дорогому продукту метанола, что ограничивает его использование в больших объёмах, таких как для химических сырьевых материалов и растворов. Далее, производство газа для химического синтеза термодинамически и химически неэффективно, т.к. вырабатывает большие избытки рассеиваемого тепла и нежелательной двуокиси углерода, что способствует снижению эффективности превращения всего способа. Может также использоваться технология превращения газа в жидкость (GTL) Фишера-Тропша (Fischer-Tropsch) для превращения газа для химического синтеза в более тяжёлые жидкие углеводороды, однако стоимость инвестиций для этого способа ещё выше. В каждом случае производство газа для химического синтеза представляет большую долю капитальных затрат для этих способов превращения метана.

Предложено множество альтернатив традиционному производству газа для химического синтеза как пути к метанолу или синтетическим жидким углеводородам. Однако до настоящего времени ни одна из этих альтернатив по разным причинам не достигла состояния коммерческой. Некоторые из ранее известных альтернативных способов, такие как раскрытые в патентах США №5243098 или 5334777 на имя Miller, сообщают о реагировании более легкого алкана, такого как метан, с металлогалогенированным соединением с образованием металлического галоида и галогеноводородной кислоты, которые, в свою очередь, восстанавливаются окисью марганца с образованием соответствующего алканола. Однако галогенирование метана с помощью хлора в качестве предпочтительного галогена приводит, при недостаточной селективности, к монометиловому галогену ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), результатом чего являются нежелательные побочные продукты, такие как  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CHCl}_3$ , которые трудно преобразовать либо требуют жесткого ограничения превращения на проход, а следовательно, очень высоких степеней рециркуляции.

Другие известные способы предлагают каталитическое хлорирование или бромирование метана в качестве альтернативы генерированию газа для химического синтеза ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ). Чтобы улучшить селективность стадии галогенирования во всем способе для производства метанола, патент США №5998679 на имя Miller сообщает об использовании брома, вырабатываемого термической декомпозицией бромида металла, для бромирования алканов в присутствии избытка алканов, что дает улучшенную селективность

к моногалогенированным промежуточным химическим веществам, таким как бромистый метил. Чтобы избежать недостатков использования псевдооживленного слоя движущихся твердых веществ, этот способ использует циркуляцию жидкой смеси гидратов хлорида металла и бромидов металла. Способы, описанные в патентах США №6462243, 6472572 и 6525230 на имя Grosso, также способны достигать высокой селективности к моногалогенированным промежуточным химическим веществам путем использования бромирования. Результирующие промежуточные бромиды алкилов, такие как бромистый метил, преобразуются далее в соответствующие спирты и эфиры посредством реакции с окислами металлов в циркулирующих слоях движущихся твердых веществ. Другой вариант осуществления по патенту США №6525230 обходит недостатки движущихся слоев путем использования разделенного на зоны бака реактора, содержащего фиксированный слой окисла металла/бромида металла, который работает циклически в четырех стадиях. Эти способы также имеют тенденцию вырабатывать существенное количество диметилэфира (ДМЭ) (DME) вместе с каким-либо спиртом. Несмотря на то что ДМЭ является обещающим потенциальным заменителем топлива для дизельных двигателей, пока ещё в настоящее время не существует значительного рынка для ДМЭ, а следовательно, требуется дорогая дополнительная стадия каталитического способа превращения для превращения ДМЭ в пользующийся ныне спросом продукт. Предложены и иные способы, которые преодолевают необходимость производства газа для химического синтеза, такие как патенты США №4655893 и 4467130 на имя Olah, в которых метан каталитически конденсируется в углеводороды газолинового ряда через каталитическую конденсацию с помощью сверхкислотных катализаторов. Однако ни один из этих более ранних альтернативных подходов не привёл к промышленным способам.

Известно, что замещённые алканы, в частности метанол, можно преобразовать в олефины и углеводороды газолинового ряда над различными формами кристаллических алюмосиликатов, называемых также цеолитами. В способе превращения метанола в газолин (МГ) (MTG) используется конфигурационно-селективный цеолитовый катализатор ZSM-5 для превращения метанола в газолин. Светильный или метановый газ можно тем самым преобразовать в метанол с помощью традиционной технологии и вслед за этим преобразовать в газолин. Однако из-за высокой стоимости производства метанола и при нынешних или предполагаемых ценах на газолин способ МГ не считается экономически конкурентным. Таким образом, существует необходимость в экономичном способе превращения метана и других алканов, найденных в природном газе, в полезные жидкие углеводородные продукты, которые, вследствие их высокой плотности и ценности, являются более экономичными для транспортировки, тем самым значительно способствуя разработке удалённых резервов природного газа. Существует дополнительная необходимость в способе превращения алканов, присутствующих в природном газе, который относительно недорог, безопасен и прост в работе.

### **Сущность изобретения**

Для достижения вышеуказанных и иных целей и в соответствии с назначением настоящего изобретения, как оно воплощено и широко описано здесь, одним объектом настоящего изобретения является способ превращения газообразных алканов в высокомолекулярные жидкие углеводороды. Этот способ включает стадии осуществления контактирования первого бромида металла с газовым сырьем, включающим низкомолекулярные алканы, в условиях, достаточных для образования, по меньшей мере, паров брома, взаимодействия газового сырья и паров брома с образованием, по меньшей мере, алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты и взаимодействия по меньшей мере части алкилбромидов в присутствии катализатора с образованием высокомолекулярных жидких углеводородов.

В другом объекте настоящего изобретения предлагается способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, в котором осуществляют стадии приготовления бромида металла в окисленном валентном состоянии, нагревания бромида металла в окисленном валентном состоянии с получением, по меньшей мере, паров брома; взаимодействия газового сырья, включающего низкомолекулярные алканы с по меньшей мере частью паров брома, с образованием, по меньшей мере, алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты; и реакции превращения по меньшей мере части алкилбромидов в присутствии катализатора в высокомолекулярные жидкие углеводороды.

В ещё одном объекте настоящего изобретения предлагается способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, в котором осуществляют стадии взаимодействия газового сырья, содержащего низкомолекулярные алканы, с парами брома с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты; взаимодействия указанных алкилбромидов в присутствии синтетического кристаллического алюмосиликатного катализатора и бромисто-водородной кислоты с образованием высокомолекулярных жидких углеводородов и дополнительной бромисто-водородной кислоты и контактирования указанных бромисто-водородной кислоты, дополнительной бромисто-водородной кислоты и высокомолекулярных жидких углеводородов с водой для удаления бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных жидких углеводородов.

В ещё одном объекте настоящего изобретения предлагается способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, в котором осуществляют стадии введения смеси, включающей низкомолекулярные газообразные алканы и пары брома, в первый реактор с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты; удаления алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты из указанного

первого реактора; введения алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты во второй реактор, содержащий синтетический кристаллический алюмосиликатный катализатор, с получением высокомолекулярных жидких углеводородов и удаления выходящего из указанного второго реактора потока, включающего высокомолекулярные жидкие углеводороды и указанную бромисто-водородную кислоту.

В ещё одном объекте настоящего изобретения предлагается способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, в котором осуществляют стадии взаимодействия газового сырья, имеющего низкомолекулярные алканы, с парами брома в первом реакторе с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты; взаимодействия алкилбромидов в присутствии бромисто-водородной кислоты и синтетического кристаллического алюмосиликатного катализатора во втором реакторе при температуре, достаточной для образования высокомолекулярных жидких углеводородов и дополнительной бромисто-водородной кислоты, и удаления указанных бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных жидких углеводородов взаимодействием бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты с оксидом металла с образованием бромида металла и водяного пара.

В ещё одном объекте настоящего изобретения предлагается способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, в котором осуществляют стадии взаимодействия газового сырья, имеющего низкомолекулярные алканы, с парами брома в первом реакторе с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты; взаимодействия алкилбромидов в присутствии бромисто-водородной кислоты и синтетического кристаллического алюмосиликатного катализатора во втором реакторе при температуре, достаточной для образования высокомолекулярных жидких углеводородов и дополнительной бромисто-водородной кислоты, и транспортировки указанных бромисто-водородной кислоты, дополнительной бромисто-водородной кислоты и высокомолекулярных жидких углеводородов в сосуд, имеющий слой частиц оксида металла, где указанные бромисто-водородная кислота и дополнительная бромисто-водородная кислота реагируют с указанным слоем частиц оксида металла с образованием частиц бромида металла и водяного пара.

В ещё одном объекте настоящего изобретения предлагается способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, в котором осуществляют стадии взаимодействия газового сырья, имеющего низкомолекулярные алканы, с парами брома в первом реакторе с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты; взаимодействия алкилбромидов в присутствии бромисто-водородной кислоты и синтетического кристаллического алюмосиликатного катализатора во втором реакторе при температуре, достаточной для образования высокомолекулярных жидких углеводородов и дополнительной бромисто-водородной кислоты, и удаления указанных бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных жидких углеводородов реакцией с оксидом металла с образованием первого бромида металла и водяного пара.

#### **Краткое описание чертежей**

Сопровождающие чертежи, которые включены сюда и составляют часть описания, иллюстрируют варианты осуществления настоящего изобретения и совместно с описанием служат для пояснения принципов данного изобретения.

На чертежах

фиг. 1 представляет собой блок-схему протекания способа по настоящему изобретению;

фиг. 2 является условным видом варианта осуществления способа по настоящему изобретению;

фиг. 3 является условным видом другого варианта осуществления способа по настоящему изобретению;

фиг. 4 представляет собой график превращения бромида метила и селективности продукта для реакции олигомеризации способа по настоящему изобретению как функцию от температуры;

фиг. 5 представляет собой график, сравнивающий преобразование и селективность для примера бромида метила, сухой бромисто-водородной кислоты и метана в зависимости только от бромида метила плюс метан;

фиг. 6 представляет собой график селективности продукта из реакции бромида метила и дибромометана по сравнению с селективностью продукта из реакции только бромида метила;

фиг. 7 представляет собой график парафинового олефинового нафтенового и ароматического анализа (ПОНА) ПОНА анализа типичного образца концентрированного продукта способа по настоящему изобретению;

фиг. 8 представляет собой график ПОНА другого типичного образца концентрированного продукта способа по настоящему изобретению;

фиг. 9А является условным видом другого варианта осуществления способа по настоящему изобретению;

фиг. 9В является условным видом варианта осуществления способа по настоящему изобретению, показанного на фиг. 9А, отображающим альтернативную схему обработки, которая может быть применена, когда на стадии окисления используется кислород вместо воздуха;

фиг. 10А является условным видом варианта осуществления способа по настоящему изобретению, показанного на фиг. 9А, при реверсируемом потоке через слои окисла металла;

фиг. 10В является условным видом варианта осуществления способа по настоящему изобретению, показанного на фиг. 10А, отображающим альтернативную схему обработки, которая может быть применена, когда на стадии окисления используют кислород вместо воздуха;

фиг. 11А является условным видом другого варианта осуществления способа по настоящему изобретению;

фиг. 11В является условным видом варианта осуществления способа по настоящему изобретению, показанного на фиг. 11А, отображающим альтернативную схему обработки, которая может быть применена, когда на стадии окисления используют кислород вместо воздуха;

фиг. 12 является условным видом другого варианта осуществления способа по настоящему изобретению;

фиг. 13 является условным видом варианта осуществления способа по настоящему изобретению, показанного на фиг. 12, при реверсируемом потоке через слои окисла металла; и

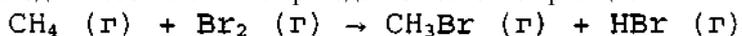
фиг. 14 является условной схемой другого варианта осуществления способа по настоящему изобретению.

### Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления

Как используется по всему данному описанию, термин "низкомолекулярные алканы" относится к метану, этану, пропану, бутану, пентану или к их смесям. Как также используется по всему данному описанию, "алкилбромиды" относятся к моно-, двух- или трёхбромистым алканам. Также, сырьевой газ в линиях 11 и 111 в вариантах осуществления способа настоящего изобретения, как показано на фиг. 2 и 3, соответственно, предпочтительно представляет собой природный газ, который может быть обработан для удаления соединений серы и двуокиси углерода. В любом случае важно отметить, что небольшое количество двуокиси углерода, например менее чем 2 мол.%, может допускаться в сырьевом газе в способе по настоящему изобретению.

Блок-схема, в общем отображающая способ по настоящему изобретения, показана на фиг. 1, тогда как конкретные варианты осуществления способа по настоящему изобретению показаны на фиг. 2 и 3. На фиг. 2 поток газа, содержащий низкомолекулярные алканы, состоящий из смеси сырьевого газа и рециркулируемого газового потока при давлении в пределах от примерно 1 до примерно 30 бар, транспортируют или переносят по линии, трубе или трубопроводу 62, смешивают со сжиженным сухим бромом, транспортируемым по линии 25 и насосу 24, и пропускают к теплообменнику 26, где жидкий бром испаряется. Смесь из низкомолекулярных алканов и сухих паров брома подают в реактор 30. Предпочтительно, чтобы молярное отношение низкомолекулярных алканов к сухим парам брома в смеси, вводимой в реактор 30, было больше чем 2,5:1. Реактор 30 имеет зону 28 предварительного нагрева, в которой смесь нагревают до температуры вступления в реакцию в пределах от примерно 250 до примерно 400°C.

В первом реакторе 30 низкомолекулярные алканы вступают в экзотермическую реакцию с сухим паром брома при относительно низкой температуре в пределах от примерно 250 до примерно 600°C и при давлении в пределах от примерно 1 до примерно 30 бар, чтобы произвести газообразные алкилбромиды и пары бромисто-водородной кислоты. Верхний предел диапазона рабочих температур значительно выше, чем верхний предел диапазона температур вступления в реакцию, в котором исходная смесь нагревается вследствие экзотермической природы реакции бромирования. В случае с метаном создание метилбромида происходит в соответствии с приведённой основной реакцией



Эта реакция происходит с весьма высокой степенью селективности для метилбромида. Например, в случае бромирования метана с отношением метана к бромю примерно 4,5:1 селективность для моногалогенированного метилбромида находится в пределах 90-95%. При реакции бромирования также формируются небольшие количества дибромметана и трибромметана. Высшие алканы, такие как этан, пропан и бутан, также полностью бромируются с получением моно- и полибромированных разновидностей. Если используют отношение алкан-бром значительно меньше чем примерно 2,5:1, то селективность для метилбромида получают значительно ниже чем 90%, и наблюдается значительное образование нежелательной угольной сажи. Показано также, что другие алканы, такие как этан, пропан и бутан, которые могут быть представлены в виде сырьевого газа для реакции бромирования, полностью бромируются для формирования бромэтанов, бромистых пропилов и бромистых бутилов.

Далее сухие пары брома, который подают в первый реактор 30, являются в основном безводными. Заявитель обнаружил, что исключение практически всех паров воды на стадии бромирования из первого реактора 30 практически исключает образование нежелательной двуокиси углерода, посредством чего увеличивается селективность бромирования алкана до бромалкила и исключение большого количества отработанного тепла, генерируемого при формировании двуокиси углерода из алканов.

Поток, который содержит алкилбромиды и бромисто-водородную кислоту, выводят из первого реактора по линии 31 и частично охлаждают до температуры в диапазоне от примерно 150 до примерно 350°C в теплообменнике 32 перед поступлением во второй реактор 34. Во втором реакторе 34 алкилбромиды вступают в экзотермическую реакцию при температуре в диапазоне от примерно 150 до примерно 450°C и при давлении в диапазоне от примерно 1 до 30 бар, над неподвижным слоем 33 кристаллическо-

го алюмосиликатного катализатора, предпочтительно цеолитного катализатора, наиболее предпочтительно цеолитного катализатора ZSM-5. Хотя цеолитный катализатор предпочтительно используют в водородной, натриевой или магниевой форме, цеолит может быть также модифицирован обменом ионами с другими катионами щелочных металлов, такими как Li, Na, K или Cs, с катионами щелочно-земельных металлов, таких как Mg, Ca, Sr или Ba, или с катионами переходных металлов, таких как Ni, Mn, V, W, или с водородной формой. Другие цеолитные катализаторы, имеющие переменные размеры пор и кислотности, которые синтезированы изменением отношения окиси алюминия к двуокиси кремния, могут быть использованы во втором реакторе 34, как это будет очевидно специалистам. В этом реакторе алкилбромиды олигомеризируют для производства смеси углеводородных продуктов с высоким молекулярным весом, в первую очередь, фракций C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> и C<sub>5+</sub> интервала кипения бензиновой фракции и фракций более тяжёлых углеводородов и дополнительного пара бромисто-водородной кислоты.

Температура, при которой работает второй реактор 34, является важным параметром при определении селективности реакции олигомеризации для различных углеводородных продуктов с высоким молекулярным весом. Предпочтительно, чтобы второй реактор 34 работал при температуре в диапазоне от примерно 150 до 450°C. Температуры, превышающие примерно 300°C, приводят во втором реакторе к увеличению выхода лёгких углеводородов, таких как нежелательный метан, тогда как понижение температур увеличивает выход углеводородных продуктов с высоким молекулярным весом. На нижнем конце температурного диапазона метил-бромид, при реакции метилбромида над цеолитом ZSM-5 при таких низких температурах, как 150°C, отмечается значительное преобразование метилбромида порядка 20% с высокой селективностью по отношению к продуктам C<sub>5+</sub>. Отметим также, что метилбромид проявляет больше реакционной способности по более низкому температурному диапазону по сравнению с метилхлоридом или другими составами, замещающими метил, такими как метанол. Примечательно, что в случае реакции бромалкила над предпочтительным цеолитным катализатором ZSM-5 происходят также реакции образования цикла такие, что фракции C<sub>7+</sub> состоят в первую очередь из замещённых ароматических углеводородов. При повышенных температурах, достигающих 300°C, преобразование метилбромида увеличивается до 90% или более, однако селективность по отношению к продуктам C<sub>5+</sub> уменьшается, а селективность по отношению к лёгким продуктам, в частности нежелательному метану, увеличивается. Как ни удивительно, но формируется очень небольшое количество этана или олефиновых компонентов C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. При температурах, достигающих 450°C, происходит почти полное преобразование метилбромида в метан. В оптимальном рабочем температурном диапазоне между примерно 300 и 400°C в качестве побочного продукта реакции будет формироваться небольшое количество углерода на катализаторе во время работы, вызывая уменьшение каталитической активности в диапазоне от нескольких часов до сотен часов в зависимости от условий реакции и состава сырьевого газа. Считается, что более высокие температуры реакции, превышающие, например, 400°C, связанные с формированием метана, способствуют термическому разложению алкилбромидов и формированию углерода или кокса и, следовательно, увеличению в скорости деактивации катализатора. Наоборот, температуры на нижнем конце диапазона, в частности ниже примерно 300°C, могут способствовать закоксуыванию из-за уменьшения скорости десорбции более тяжёлых продуктов из катализатора. Следовательно, рабочие температуры с пределом от примерно 150 до примерно 450°C и предпочтительно в диапазоне от примерно 300 до примерно 400°C во втором реакторе 34 уравнивают повышенную селективность желательных продуктов C<sub>5+</sub> и более низкие скорости деактивации вследствие образования углерода по сравнению с повышенным преобразованием за проход, что минимизирует количество катализатора, скорости рециркуляции и требуемый размер оборудования.

Катализатор может периодически регенерироваться на месте изолирующим реактором 34 из нормального рабочего процесса путём очистки инертным газом по линии 70 под давлением в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 бар при повышенной температуре в диапазоне от примерно 400 до примерно 650°C для удаления непрореагировавшего материала, абсорбированного на катализаторе до такой степени, которая является целесообразной, и затем последовательно окисляя осаждённый углерод до CO<sub>2</sub> добавлением воздуха или разбавленного инертным газом кислорода, в реактор 34 по линии 70 под давлением в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 бар при повышенной температуре в диапазоне от 400 до 650°C. Двуокись углерода и остаточный воздух или инертный газ выпускают из реактора 34 по линии 75 в течение периода регенерации.

Поток, который содержит углеводородные продукты с высокомолекулярным весом и бромисто-водородную кислоту, удаляют из второго реактора 34 по линии 35 и охлаждают до температуры в диапазоне от 0 до 100°C в теплообменнике 36 и объединяют с потоком пара, протекающего в линии 12 из углеводородного десорбера 47, который содержит сырьевой газ и остаток углеводородных продуктов, извлечённых контактированием с сырьевым газом в углеводородном десорбере 47. Объединённая паровая смесь проходит к воздухоочистителю 38 и контактирует с концентрированным водным раствором частично окисленной соли бромида металла, содержащим разнородности гидроокиси металла и (или) окисла металла и (или) оксидбромида металла, который транспортируется к воздухоочистителю 38 по линии 41. Предпочтительным металлом бромистой соли является Fe(III), Cu(II) или Zn(II) или их смеси, поскольку они менее дорогие и легко окисляются при низких температурах в диапазоне от 120 до 180°C,

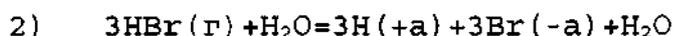
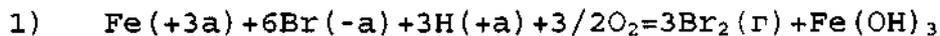
позволяя использовать облицованное фторполимером оборудование; хотя в способе по настоящему изобретению могут быть использованы Co(III), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) и другие переходные металлы, которые формируют окисляемые бромистые соли. В качестве альтернативы, могут быть использованы щёлочно-земельные металлы, такие как Ca(II) или Mg(II), которые также формируют окисляемые бромистые соли. Любой жидкий углеводородный продукт, конденсированный в воздухоочистителе 38, может быть снят как верхний слой с водного раствора и удалён по линии 37, а затем и добавлен к жидкому углеводородному продукту, находящемуся в блоке 52 выделения продукта по линии 54. Бромистоводородная кислота растворяется в водном растворе и нейтрализуется разновидностью гидроокиси металла и (или) окисла металла и (или) оксидбромида металла для выдачи металлической бромистой соли в растворе и воды, которая удаляется из воздухоочистителя 38 по линии 44.

Остаточная паровая фаза, содержащая углеводородные продукты с высоким молекулярным весом, которые удаляются в качестве отходов из воздухоочистителя 38, направляется по линии 39 в осушитель 50 для удаления практически всей воды по линии 53 из потока пара. Вода затем удаляется из осушителя по линии 53. Поток высушенного пара, содержащий углеводородные продукты с высоким молекулярным весом, проходит далее по линии 51 к блоку 52 выделения продукта для выделения по желанию пропана и бутана, но в первую очередь фракции C<sub>5+</sub> в качестве жидкого продукта в линии 54. Любой общепринятый метод дегидратации и восстановления жидкостей, такой как адсорбция на твёрдом поглотителе влаги с последующим охлаждённым конденсированием, криогенным расширением или циркуляцией абсорбционного масла, который используют для обработки потоков природного газа или очищенного газа, как будет очевидно специалисту, может быть использован в способе по настоящему изобретению. Поток остаточного пара из блока 52 выделения продукта затем расщепляют на очищенный поток 57, который может быть использован как горючее для обработки, и рециркулируемый остаточный пар, который сжимается с помощью компрессора 58. Рециркулируемый остаточный пар, выходящий из компрессора 58, расщепляют на две фракции. Первая фракция, которая равна по меньшей мере 2,5 частям молярного объёма сырьевого газа, транспортируется по линии 62 и объединяется с сухим жидким бромом, переносимым насосом 24, нагревается в теплообменнике 26 до образования паров брома и подаётся в первый реактор 30. Вторая фракция выводится из линии 62 по линии 63 и регулируется клапаном 60 управления до скорости, при которой изменение концентрации бромалкила в реакторе 34 и поглощение тепла реакции обеспечивало поддержание в реакторе 34 установленную рабочую температуру, предпочтительно в диапазоне от 300 до 400°C, чтобы оптимизировать преобразование в зависимости от селективности и минимизировать скорость деактивации катализатора вследствие отложения углерода. Таким образом, изменение концентрации бромалкила, посредством регулирования скорости потока рециркулируемого пара, обеспечивает управление селективностью бромирования в первом реакторе 30 в дополнение к регулированию температуры реакции во втором реакторе 34.

Вода, содержащая бромистую соль металла в растворе, который удаляется из воздухоочистителя 38 по линии 44, проходит к углеводородному десорберу 47, в котором остаточные растворённые углеводороды извлекаются из водной фазы контактированием с поступающим сырьевым газом, транспортируемым по линии 11. Извлекаемый водный раствор транспортируется из углеводородного десорбера 47 по линии 65 и охлаждается до температуры в диапазоне от 0 до 70°C в теплообменнике 46 и затем проходит к воздухоочистителю 48, в котором остаточный бром отделяется от воздушного потока, который затем отводится по линии 67. Поток водного раствора из воздухоочистителя 48 передаётся по линии 49 к теплообменнику 40 для предварительного нагрева до температуры в диапазоне от 100 до 600°C, а предпочтительнее в диапазоне от 120 до 180°C, и проходит в третий реактор 16. Кислород или воздух доставляют по линии 10 при помощи вентилятора или компрессора 13 при давлении в диапазоне от атмосферного давления до 5 бар к десорберу 14 брома, чтобы выделить остаточный бром из воды, которая удаляется из десорбера 14 в линии 64 и соединяется с потоком 53 воды из осушителя 50 для формирования вытекающего потока воды в линии 56, которая удаляется из обработки. Кислород или воздух, выходящий из десорбера 14, передают по линии 15 в реактор 16, который работает под давлением в диапазоне от атмосферного давления до 5 бар и при температуре в диапазоне от 100 до 600°C, но наиболее предпочтительно в диапазоне от 120 до 180°C, с тем, чтобы окислить водный раствор бромистой соли металла для выдачи элементарного брома и разновидности гидроокиси металла и (или) окиси металла и (или) оксидбромида металла. Как описано выше, хотя могут быть использованы Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) и другие переходные металлы, которые формируют окисляемые бромистые соли, предпочтительным металлом бромистой соли является Fe(III), Cu(II) или Zn(II) или их смеси, поскольку они менее дорогие и легко окисляются при низких температурах в диапазоне от 120 до 180°C, позволяя использовать облицованное фторполимером оборудование. В качестве альтернативы, могут быть использованы щёлочно-земельные металлы, которые также формируют окисляемые бромистые соли, такие как Ca(II) или Mg(II).

Бромистоводородная кислота вступает в реакцию с разновидностями гидроокиси металла и (или) окисла металла и (или) оксидбромида металла, сформированными так, чтобы ещё раз выдать бромистую соль металла и воду. Теплообменник 18 в реакторе 16 подаёт тепло с образованием водного пара и брома. В результате, вся реакция приводит к чистому окислению бромистоводородной кислоты, произведённой в первом реакторе 30 и втором реакторе 34 до элементарного брома и потока в жидкой фазе, ка-

тализированного бромидом металла/окислом металла или гидроксидом металла, работающим в каталитическом цикле. В случае с бромидом металла, которым является Fe(III)Br<sub>3</sub>, реакция считается следующей:



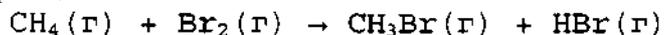
Элементарный бром и вода и любой остаточный кислород или азот (если используется воздух в качестве окислителя), выпускаемый как пар из выпускного отверстия третьего реактора 16 по линии 19, охлаждаются в охладителе 20 до температуры в диапазоне от 0 до 70°C и давления в диапазоне от атмосферного до 5 бар для сжижения брома и воды и передают к трёхфазному сепаратору 22. В трёхфазном сепараторе 22, поскольку жидкая вода имеет ограниченный коэффициент растворения для брома, порядка 3% от массы, любой дополнительный бром, который конденсируется, формирует отдельную плотную фазу жидкого брома. Фаза жидкого брома, однако, имеет значительно меньший коэффициент растворения для воды, порядка менее 0,1%. Таким образом, по существу сухие пары брома можно просто получить конденсированием жидкого брома и воды, отфильтровывая воду простым физическим разделением и по существу повторно выпаривая жидкий бром.

Жидкий бром закачивают в линии 25 из трёхфазного сепаратора 22 через насос 24 до давления, достаточного для смешивания с потоком 62 пара. Таким образом, бром повторно восстанавливается и повторно циркулирует в способе. Остаточный кислород или азот и любые остаточные пары брома, которые не сжижаются, выводят трёхфазным сепаратором 22 и проходят по линии 23 к очистителю 48 брома. В нём остаточный бром восстанавливается путём реакции растворения и взаимодействия с восстановленными бромидами металлов в потоке 65 водного раствора бромида металла в соответствии со следующей реакцией:



Воду удаляют из сепаратора 22 по линии 27 и вводят в десорбер 14.

В другом варианте осуществления изобретения, показанном на фиг. 3, поток газа, содержащий низкомолекулярные алканы, состоящий из смеси сырьевого газа и рециркулируемого газового потока при давлении в пределах от примерно 1 до примерно 30 бар, транспортируют или переносят по линии, трубе или трубопроводу 162, смешивают со сжиженным сухим бромом, транспортируемым через насос 124, и пропускают к теплообменнику 126, где жидкий бром испаряется. Смесь из низкомолекулярных алканов и сухих паров брома подают в реактор 130. Предпочтительно, чтобы молярное отношение низкомолекулярных алканов к сухим парам брома в смеси, вводимой в реактор 130, было больше чем 2,5:1. Реактор 130 имеет зону 128 предварительного нагрева, в которой смесь нагревают до температуры вступления в реакцию в пределах от примерно 250 до примерно 400°C. В первом реакторе 130 низкомолекулярные алканы вступают в экзотермическую реакцию с сухими парами брома при относительно низкой температуре в пределах от примерно 250 до примерно 600°C и при давлении в пределах от примерно 1 до примерно 30 бар, чтобы произвести газообразные алкилбромиды и пары бромисто-водородной кислоты. Верхний предел диапазона рабочих температур значительно выше, чем верхний предел диапазона температур вступления в реакцию, в котором исходная смесь нагревается вследствие экзотермической природы реакции бромирования. В случае с метаном создание метилбромида происходит в соответствии с приведённой основной реакцией



Эта реакция происходит с весьма высокой степенью селективности для метилбромида. Например, в случае, когда бром реагирует с молярным избытком метана с отношением метана к бромину примерно 4,5:1, селективность для моногалогенированного метилбромида находится в пределах 90-95%. При реакции бромирования также формируются небольшие количества дибромметана и трибромметана. Высшие алканы, такие как этан, пропан и бутан, также полностью бромруются с получением моно- и полибромированных разновидностей. Если используют отношение алкан-бром значительно меньше чем примерно 2,5:1, то селективность для метилбромида получают значительно ниже чем 90%, и наблюдается значительное образование нежелательной угольной сажи. Показано также, что другие алканы, такие как этан, пропан и бутан, которые могут быть представлены в виде сырьевого газа для реакции бромирования, полностью бромруются для формирования бромэтанов, бромистых пропилов и бромистых бутилов. Далее сухие пары брома, которые подают в первый реактор 130, являются в основном безводными. Заявитель обнаружил, что исключение практически всех паров воды на стадии бромирования из первого реактора 130 практически исключает образование нежелательной двуокиси углерода, посредством чего увеличивается селективность бромирования алкана до бромалкила и исключение большого количества отработанного тепла, генерируемого при формировании двуокиси углерода из алканов.

Поток, который содержит алкилбромиды и бромисто-водородную кислоту, выводят из первого реактора 130 по линии 131 и частично охлаждаются до температуры в диапазоне от примерно 150 до при-

мерно 350°C в теплообменнике 132 перед поступлением во второй реактор 134. Во втором реакторе 134 алкилбромиды вступают в экзотермическую реакцию при температуре в диапазоне от примерно 150 до примерно 450°C и при давлении в диапазоне от примерно 1 до 30 бар над неподвижным слоем кристаллического алюмосиликатного катализатора, предпочтительно цеолитного катализатора, наиболее предпочтительно цеолитного катализатора ZSM-5. Несмотря на то что цеолитный катализатор предпочтительно используют в водородной, натриевой или магниевой форме, цеолит может быть также модифицирован обменом ионами с другими катионами щелочных металлов, такими как Li, Na, K или Cs, с катионами щёлочно-земельных металлов, таких как Mg, Ca, Sr или Ba, или с катионами переходных металлов, таких как Ni, Mn, V, W, или с водородной формой. Другие цеолитные катализаторы, имеющие переменные размеры пор и кислотности, которые синтезированы изменением отношения окиси алюминия к двуокиси кремния, могут быть использованы во втором реакторе 34, как это будет очевидно специалистам. В этом реакторе алкилбромиды олигомеризируют для производства смеси углеводородных продуктов с высоким молекулярным весом и дополнительного пара бромисто-водородной кислоты.

Температура, при которой работает второй реактор 134, является важным параметром при определении селективности реакции олигомеризации для различных углеводородных продуктов с высоким молекулярным весом. Предпочтительно, чтобы второй реактор 134 работал при температуре в диапазоне от примерно 150 до 450°C, а более предпочтительно - в диапазоне от примерно 300 до 400°C.

Температуры, превышающие примерно 300°C, приводят во втором реакторе к увеличению выхода лёгких углеводородов, таких как нежелательный метан, тогда как понижение температур увеличивает выход углеводородных продуктов с высоким молекулярным весом. На нижнем конце температурного диапазона метилбромид, при реакции метилбромида над цеолитом ZSM-5 при таких низких температурах, как 150°C, отмечается значительное преобразование метилбромида порядка 20% с высокой селективностью по отношению к продуктам C<sub>5+</sub>. Примечательно, что в случае реакции бромалкила над предпочтительным цеолитным катализатором ZSM-5 происходят также реакции образования цикла такие, что фракции C<sub>7+</sub> состоят в первую очередь из замещённых ароматических углеводородов. При повышенных температурах, достигающих 300°C, преобразование метилбромида увеличивается до 90% или более, однако селективность по отношению к продуктам C<sub>5+</sub> уменьшается, а селективность по отношению к лёгким продуктам, в частности нежелательному метану, увеличивается. Как ни удивительно, но формируется очень небольшое количество этана или олефиновых компонентов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. При температурах, достигающих 450°C, происходит почти полное преобразование метилбромида в метан. В оптимальном рабочем температурном диапазоне между примерно 300 и 400°C в качестве побочного продукта реакции будет формироваться небольшое количество углерода на катализаторе во время работы, вызывая уменьшение каталитической активности в диапазоне от нескольких часов до сотен часов в зависимости от условий реакции и состава сырьевого газа. Наблюдается, что более высокие температуры реакции, превышающие, например, 400°C, способствуют термическому разложению алкилбромидов с формированием углерода или кокса и, следовательно, увеличивают скорость деактивации катализатора. Наоборот, работа на нижнем конце температурного диапазона, в частности ниже примерно 300°C, может способствовать закоксовыванию, вероятно из-за уменьшенной скорости десорбции углеводородных продуктов. Следовательно, рабочие температуры с пределом от примерно 150 до примерно 450°C и предпочтительно в диапазоне от примерно 300 до примерно 400°C во втором реакторе 134 уравнивают повышенную селективность к желательным продуктам и более низким скоростям деактивации вследствие образования углерода по сравнению с повышенным преобразованием за проход, что минимизирует количество катализатора, скорости рециркуляции и требуемый размер оборудования.

Катализатор может периодически регенерироваться в изолирующем реакторе 134 посредством рабочего процесса путём очистки инертным газом по линии 170 под давлением в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 бар при повышенной температуре в диапазоне от примерно 400 до примерно 650°C для удаления непрореагировавшего материала, абсорбированного на катализаторе до такой степени, которая является целесообразной, и затем последовательно окисляя осаждённый углерод до CO<sub>2</sub> добавлением воздуха или разбавленного инертным газом кислорода, по линии 170 в реактор 134 под давлением в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 бар при повышенной температуре в диапазоне от примерно 400 до примерно 650°C. Двуокись углерода и остаточный воздух или инертный газ выпускают из реактора 134 по линии 175 в течение периода регенерации.

Поток, который содержит углеводородные продукты с высокомолекулярным весом и бромисто-водородную кислоту, удаляют из второго реактора 134 по линии 135 и охлаждают до температуры в диапазоне от 0 до примерно 100°C в теплообменнике 136 и объединяют с потоком пара, протекающего в линии 112 из углеводородного десорбера 147. Смесь проходит затем к воздухоочистителю 138 и контактирует с лишённой лёгких фракций рециркулирующей водой, которая транспортируется к воздухоочистителю 138 в линии 164 любым подходящим средством, таким как насос 143, и охлаждается до температуры в диапазоне от примерно 0 до примерно 50°C в теплообменнике 155. Любой жидкий углеводородный продукт, конденсированный в воздухоочистителе 138, может быть счищен и удалён как поток 137 и добавлен к жидкому углеводородному продукту 154. Бромисто-водородная кислота растворяется в воздухоочистителе 138 в водном растворе, который удаляется из воздухоочистителя 138 по линии 144,

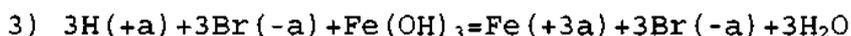
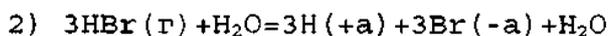
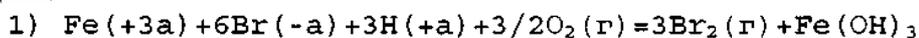
передается углеводородному десорберу 147, где остаточный углеводород, растворенный в водном растворе, удаляется контактированием с сырьевым газом 111. Поток очищенной водной фазы из углеводородного десорбера 147 охлаждается до температуры в диапазоне от примерно 0 до примерно 50°C в теплообменнике 146 и затем проходит по линии 165 к абсорберу 148, в котором остаточный бром удаляют из отводного потока 167.

Остаточная паровая фаза, содержащая углеводородные продукты с высоким молекулярным весом, которые удаляются в качестве отходов из воздухоочистителя 138, направляется в осушитель 150 для удаления практически всей воды из потока газа. Вода затем удаляется из осушителя 150 по линии 153. Поток высушенного газа, содержащий углеводородные продукты с высоким молекулярным весом, проходит далее по линии 151 к блоку 152 выделения продукта для выделения по желанию C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>, но в первую очередь фракции C<sub>5+</sub> в качестве жидкого продукта в линии 154. Любой общепринятый метод дегидратации и восстановления жидкостей, такой как адсорбция на твердотельном поглотителе влаги с последующим, к примеру, охлажденным конденсированием, криогенным расширением или циркуляцией абсорбционного масла, который используют для обработки потоков природного газа или очищенного газа, как известно специалисту, может быть использован в способе по данному изобретению. Поток остаточного пара из блока 152 выделения продукта затем расщепляют на очищенный поток 157, который может быть использован как горючее для обработки упомянутых потоков газа, и рециркулируемый остаточный пар, который сжимается с помощью компрессора 158. Рециркулируемый остаточный пар, выходящий из компрессора 158, расщепляют на две фракции. Первая фракция, которая равна по меньшей мере 2,5 частям молярного объема сырьевого газа, транспортируется по линии 162, объединяется с жидким бромом, переносимым в линии 125, и проходит в теплообменник 126, где образуются пары жидкого брома, которые подаются в первый реактор 130. Вторая фракция выводится из линии 162 по линии 163 и регулируется клапаном 160 управления до скорости, при которой изменение концентрации бромалкила в реакторе 134 и поглощение тепла реакции обеспечивало поддержание в реакторе 134 установленную рабочую температуру, предпочтительно в диапазоне от 300 до 400°C, чтобы оптимизировать преобразование в зависимости от селективности и минимизировать скорость деактивации катализатора вследствие отложения углерода. Таким образом, изменение концентрации бромалкила, посредством регулирования скорости потока рециркулируемого пара, обеспечивает управление селективностью бромирования в первом реакторе 130 в дополнение к регулированию температуры реакции во втором реакторе 134.

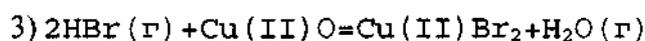
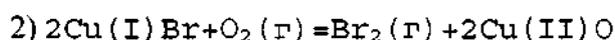
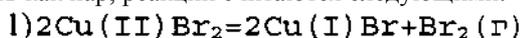
Кислород, обогащенный кислородом воздух, или воздух 110 поставляют через вентилятор или компрессор 113 при давлении в диапазоне от примерно атмосферного до примерно 5 бар к десорберу 114 брома для удаления остаточного брома из воды, которая выходит из десорбера 114 по линии 164 и делится на две части. Первую часть очищенной воды повторно используют по линии 164, охлаждают в теплообменнике 155 до температуры в диапазоне от примерно 20 до примерно 50°C и поддерживают при давлении, достаточном для ввода в воздухоочиститель 138 любым доступным средством, таким как насос 143. Часть воды, которую повторно используют, выбирают так, чтобы ответвление раствора бромистоводородной кислоты, удаляемого из воздухоочистителя 138 по линии 144, имело концентрацию в диапазоне от примерно 10 до примерно 50% по весу бромисто-водородной кислоты, но предпочтительнее в диапазоне от примерно 30 до примерно 48% по весу, чтобы минимизировать величину воды, которая должна быть преобразована в пар в теплообменнике 141 и устройстве 119 предварительного нагрева, и для минимизации давления пара НВг по отношению к получаемой кислоте. Вторую часть воды из десорбера 114 удаляют из линии 164 и обрабатывают по линии 156.

Растворенную бромисто-водородную кислоту, которая содержится в ответвлении водного раствора, вытекающего из воздухоочистителя 148, транспортируют по линии 149 и объединяют с кислородом, обогащенным кислородом воздухом, или воздухом, выходящим из десорбера 114 брома в линии 115. Ответвление объединенного водного раствора и кислорода, обогащенного кислородом воздуха или воздуха проходит к теплообменнику 141 и через устройство 119 предварительного нагрева, где смесь предварительно нагревают до температуры в диапазоне от примерно 100 до примерно 600°C, а наиболее предпочтительно в диапазоне от примерно 120 до примерно 180°C, и пропускают к третьему реактору 117, который содержит бромистую соль металла. Предпочтительным металлом бромистой соли является Fe(III), Cu(II) или Zn(II), хотя могут быть использованы Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II), Cr(II) и другие переходные металлы, которые формируют окисляемые бромистые соли. В качестве альтернативы, могут быть использованы щелочно-земельные металлы, такие как Ca(II) или Mg(II), которые также формируют окисляемые бромистые соли. Бромистая соль металла в реакторе 117 окисления может быть использована как концентрированный водный раствор или предпочтительно концентрированный водный раствор может быть поглощен пористой кислотоустойчивой инертной подложкой, такой как силикагель. Реактор 117 окисления работает при давлении в диапазоне от примерно атмосферного до примерно 5 бар и при температуре в диапазоне от примерно 100 до 600°C, но предпочтительнее в диапазоне от примерно 120 до 180°C; при этом бромид металла окисляется кислородом с получением элементарного брома и разновидности гидроокиси металла, окисла металла или оксидброма металла, либо окислов металла в случае нанесенной бромистой соли металла, работающей при повышенных температурах и пониженных давлениях, при которых вода может, главным образом, существовать как пар. В любом случае бромисто-

водородная кислота вступает в реакцию с разновидностями гидроокиси металла, окисла металла и оксибромида металла и нейтрализуется, восстанавливая бромистую соль металла и выдавая воду. Таким образом, вся реакция приводит к чистому окислению бромисто-водородной кислоты, произведённой в первом реакторе 130 и втором реакторе 134 до элементарного брома и потока в жидкой фазе, катализированного бромидом металла/окислом металла или гидроксидом металла, работающим в каталитическом цикле. В случае с бромидом металла, которым является Fe(III)Br<sub>2</sub> в водном растворе и при работе в диапазоне давления и температуры, в котором вода может существовать как жидкость, реакции считаются следующими:



В случае, когда бромидом металла является Cu(II)Br<sub>2</sub>, нанесённый на инертной подложке и работающий в условиях повышенной температуры и пониженного давления, при которых вода может, главным образом, существовать как пар, реакции считаются следующими:



Элементарный бром и вода и любой остаточный кислород или азот (если в качестве окислителя используется воздух или обогащенный кислородом воздух), выпускаемый как пар из выпускного отверстия третьего реактора 117, охлаждаются во второй стороне теплообменника 141 и охладителя 120 до температуры в диапазоне от примерно 0 до примерно 70°C, при этом бром и вода конденсируются и проходят к трёхфазному сепаратору 122. В трёхфазном сепараторе 122, поскольку жидкая вода имеет ограниченный коэффициент растворения для брома, порядка 3% от массы, любой дополнительный бром, который конденсируется, формирует отдельную плотную фазу жидкого брома. Фаза жидкого брома, однако, имеет значительно меньший коэффициент растворения для воды, порядка менее 0,1%. Таким образом, по существу сухие пары брома можно просто получить конденсированием жидкого брома и воды, отфильтровывая воду простым физическим разделением и по существу повторно выпаривая жидкий бром. Важно работать в условиях, которые приводят к почти полной реакции HBr, чтобы избежать значительного остаточного HBr в конденсированных жидком бrome и воде, поскольку HBr увеличивает смешиваемость брома в водной фазе и при существенно высоких концентрациях, что приводит к единственной тройной жидкой фазе.

Жидкий бром закачивают из трёхфазного сепаратора 122 через насос 124 до давления, достаточного для смешивания с потоком 162 пара. Таким образом, бром повторно восстанавливается и повторно циркулирует в способе. Остаточный воздух, насыщенный кислородом воздух или кислород и любые пары брома, которые не сжижаются, выводят трёхфазным сепаратором 122 и проходят по линии 123 к очистителю 148 брома, где остаточный бром восстанавливается растворением в поток раствора бромисто-водородной кислоты, переносимый к воздухоочистителю 148 по линии 165. Воду удаляют из трёхфазного сепаратора 122 по линии 129 и вводят в десорбер 114.

Последующие примеры демонстрируют применение и полезность настоящего изобретения, но не должны подразумеваться как ограничивающие его объём.

Пример 1.

Различные смеси сухого брома и метана вступают в реакцию однородно при температурах в диапазоне от 459 до 491°C при почасовой пространственной скорости газа (ППСГ) (GHSV) (которая определяется как скорость газового потока в стандартных литрах за час, делённых на общий объём слоя катализатора реактора, включая проницаемость слоя катализатора, в литрах) приблизительно 7200 ч<sup>-1</sup>. Результаты этого примера показывают, что для молярных отношений метана к бромоводороду больше чем 4,5:1 селективность к метилбромиду находится в диапазоне от 90 до 95% с почти полным преобразованием брома.

Пример 2.

Фиг. 7 и 8 иллюстрируют результаты анализа двух образцов жидких продуктов C<sub>6+</sub>, которые восстанавливаются в течение двух тестовых прогонов метилбромидом и метаном, реагирующими над цеолитовым катализатором ZSM-5. Эти анализы показывают практически ароматическое содержание произведённых фракций C<sub>6+</sub>.

Пример 3.

Метилбромид вступает в реакцию над цеолитовым катализатором ZSM-5 при почасовой пространственной скорости газа (GHSV) приблизительно 94 ч<sup>-1</sup> в диапазоне температур от примерно 100 до примерно 460°C при давлении приблизительно 2 бар. Как показано на фиг. 4, которая представляет собой график превращения метилбромида и селективности продукта для реакции олигомеризации как функции от температуры, преобразование метилбромида быстро возрастает в диапазоне от примерно 200 до при-

мерно 350°C. Более низкие температуры в диапазоне от примерно 100 до примерно 250°C способствуют селективности к продуктам с высоким молекулярным весом, однако преобразование является низким. Более высокие температуры в диапазоне от примерно 250 до примерно 350°C показывают более высокие превращения в диапазоне от 50 до почти 100%, однако увеличивается селективность к продуктам с более низким молекулярным весом, в частности, наблюдается нежелательный метан. При более высоких температурах выше 350°C селективность к метану быстро увеличивается. При примерно 450°C происходит почти полное преобразование метана.

Пример 4.

Метилбромид, бромоводород и метан вступают в реакцию над цеолитовым катализатором ZSM-5 при давлении приблизительно 2 бар, при примерно 250°C, а также при примерно 260°C при GHSV приблизительно 76 ч<sup>-1</sup>. Прогонялись также тесты сравнения, использующие смесь только метилбромида и метана без бромоводорода над тем же самым катализатором ZSM-5 при таком же давлении при примерно 250°C и при примерно 260°C при GHSV приблизительно 73 ч<sup>-1</sup>. Фиг. 5, которая представляет собой график, иллюстрирующий сравнительные превращения и селективности нескольких тестовых прогонов образцов, показывает только очень малое воздействие из-за наличия НВг в селективностях продукта. Поскольку бромисто-водородная кислота имеет только малое воздействие на преобразование и селективность, нет необходимости удалять бромисто-водородную кислоту, сгенерированную на стадии реакции бромирования перед реакцией превращения алкилбромидов, в которой в любом случае формируется дополнительная бромисто-водородная кислота. Таким образом, способ может быть значительно упрощён.

Пример 5.

Метилбромид вступает в реакцию над цеолитовым катализатором ZSM-5 при 230°C. Дибромметан добавляют в реактор. Фиг. 6, которая представляет собой график селективности продукта, показывает, что реакция метилбромида и дибромметана имеет своим результатом сдвиг в селективности к продуктам C<sub>5+</sub> по сравнению с отдельным метилбромидом. Таким образом, эти результаты демонстрируют, что дибромметан также вступает в реакцию и вследствие этого не требуется очень высокая селективность к бромметану на стадии бромирования по способу настоящего изобретения. Обнаружено, однако, что наличие дибромметана увеличивает скорость деактивации катализатора, требуя более высокую рабочую температуру для оптимизации соотношения между селективностью и скоростью деактивации по сравнению с чистым метилбромидом.

Пример 6.

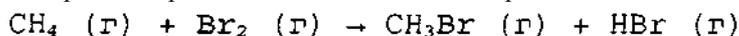
Смесь 12,1 мол.% метилбромида и 2,8 мол.% бромистого пропила в метане вступают в реакцию над цеолитовым катализатором ZSM-5 при 295°C и GHSV приблизительно 260 ч<sup>-1</sup>. Наблюдается преобразование приблизительно 86% метилбромида и преобразование приблизительно 98% бромистого пропила.

Таким образом, в соответствии со всеми вариантами осуществления настоящего изобретения, изложенными выше, бромид металла/гидроокись металла, оксидбромид металла или окисел металла работают в каталитическом цикле, разрешая брому легко повторно использоваться в способе. Бромид металла быстро окисляется кислородом, обогащенным кислородом воздухом или воздухом либо в водяной фазе, либо в паровой фазе при температуре в диапазоне от примерно 100 до примерно 600°C и наиболее предпочтительно в диапазоне от примерно 120 до примерно 180°C для получения паров элементарного брома и гидроокиси металла, оксидбромида металла или оксида металла. Работа при температурах ниже 180°C имеет преимущество, поскольку позволяет использовать недорогое коррозионно-стойкое облицованное фторполимером оборудование. Бромисто-водородная кислота нейтрализуется реакцией с гидроокисью металла или окислом металла, давая пар и бромид металла.

Пары элементарного брома и водяной пар конденсируются и легко разделяются в жидкой фазе простым физическим разделением с получением практически сухого брома. Отсутствие значительного количества воды обеспечивает выборочное бромирование алканов без производства CO<sub>2</sub> и последующую эффективную и выборочную олигомеризацию и реакции циклизации алкилбромидов до преимущественно пропана и более тяжёлых продуктов, фракции C<sub>5+</sub> которых содержат существенно разветвлённые алканы и замещённые ароматические соединения. Побочный продукт паров бромисто-водородной кислоты из реакции бромирования и олигомеризации сразу же растворяется в жидкой фазе и нейтрализуется гидроокисью металла или окислом металла, получающимися из окисления бромида металла.

В соответствии с другим вариантом осуществления способа по настоящему изобретению, показанному на фиг. 9А, стадии бромирования алкила и превращения бромалкила выполняют практически подобно соответствующим стадиям, описанным выше в отношении фиг. 2 и 3. Конкретнее, поток газа, содержащий низкомолекулярные алканы, состоящий из смеси сырьевого газа и рециркулируемого газового потока при давлении в пределах от примерно 1 до примерно 30 бар, транспортируют или переносят по линии, трубе или трубопроводам 262 и 211, соответственно, и смешивают со сжиженным сухим бромом в линии 225. Результирующая смесь переносится через насос 224 и проходит к теплообменнику 226, где образуются пары жидкого брома. Смесь из низкомолекулярных алканов и сухих паров брома подают в реактор 230. Предпочтительно, чтобы молярное отношение низкомолекулярных алканов к сухим парам брома в смеси, вводимой в реактор 230, было больше чем 2,5:1. Реактор 230 имеет зону 228 предварительного нагрева, в которой смесь нагревают до температуры вступления в реакцию в пределах от при-

мерно 250 до примерно 400°C. В первом реакторе 230 низкомолекулярные алканы вступают в экзотермическую реакцию с сухим паром брома при относительно низкой температуре в пределах от примерно 250 до примерно 600°C и при давлении в пределах от примерно 1 до примерно 30 бар, чтобы произвести газообразные алкилбромиды и пары бромисто-водородной кислоты. Верхний предел диапазона рабочих температур значительно выше, чем верхний предел диапазона температур вступления в реакцию, в котором исходная смесь нагревается вследствие экзотермической природы реакции бромирования. В случае с метаном создание метилбромида происходит в соответствии с приведённой основной реакцией



Эта реакция происходит с весьма высокой степенью селективности для метилбромида. Например, в случае брома, реагирующего с молярным избытком метана с отношением метана к бромю примерно 4,5:1, селективность к моногалогидированному метилбромиду находится в пределах 90-95%. При реакции бромирования также формируются небольшие количества дибромметана и трибромметана. Высшие алканы, такие как этан, пропан и бутан, также полностью бромируются с получением моно- и полибромированных разновидностей. Если используют отношение алкан-бром значительно меньше чем примерно 2,5:1, то селективность для метилбромида получают значительно ниже чем 90%, и наблюдается значительное образование нежелательной угольной сажи. Показано также, что другие алканы, такие как этан, пропан и бутан, которые могут быть представлены в виде сырьевого газа для реакции бромирования, полностью бромируются для формирования бромэтанов, бромистых пропилов и бромистых бутилов. Далее сухие пары брома, который подают в первый реактор 230, являются в основном безводными. Заявитель обнаружил, что исключение практически всех паров воды на стадии бромирования из первого реактора 230 практически исключает образование нежелательной двуокиси углерода, посредством чего увеличивается селективность бромирования алкана до бромалкила и исключение большого количества отработанного тепла, генерируемого при формировании двуокиси углерода из алканов.

Поток, который содержит алкилбромиды и бромисто-водородную кислоту, выводят из первого реактора 230 по линии 231 и частично охлаждают до температуры в диапазоне от примерно 150 до примерно 350°C в теплообменнике 232 перед поступлением во второй реактор 234. Во втором реакторе 234 алкилбромиды вступают в экзотермическую реакцию при температуре в диапазоне от примерно 150 до примерно 450°C и при давлении в диапазоне от примерно 1 до 30 бар, над неподвижным слоем кристаллического алюмосиликатного катализатора, предпочтительно цеолитного катализатора, наиболее предпочтительно цеолитного катализатора ZSM-5. Хотя цеолитный катализатор предпочтительно используется в водородной, натриевой или магниевой форме, цеолит может быть также модифицирован обменом ионами с другими катионами щелочных металлов, такими как Li, Na, K или Cs, с катионами щёлочноземельных металлов, таких как Mg, Ca, Sr или Ba, или с катионами переходных металлов, таких как Ni, Mn, V, W, или с водородной формой. Другие цеолитные катализаторы, имеющие переменные размеры пор и кислотности, которые синтезированы изменением отношения окиси алюминия к двуокиси кремния, могут быть использованы во втором реакторе 234, как это будет очевидно специалистам. В этом реакторе алкилбромиды олигомеризируют для производства смеси углеводородных продуктов с высоким молекулярным весом и дополнительного пара бромисто-водородной кислоты.

Температура, при которой работает второй реактор 234, является важным параметром при определении селективности реакции олигомеризации для различных углеводородных продуктов с высоким молекулярным весом. Предпочтительно, чтобы второй реактор 234 работал при температуре в диапазоне от примерно 150 до 450°C, а более предпочтительно - в диапазоне от примерно 300 до примерно 400°C. Температуры, превышающие примерно 300°C, приводят во втором реакторе к увеличению выхода лёгких углеводородов, таких как нежелательный метан, тогда как понижение температур увеличивает выход углеводородных продуктов с высоким молекулярным весом. На нижнем конце температурного диапазона метилбромид, при реакции метилбромида над цеолитом ZSM-5 при таких низких температурах, как 150°C, отмечается значительное преобразование метилбромида порядка 20% с высокой селективностью по отношению к продуктам C<sub>5+</sub>. Примечательно, что в случае алкилбромидов, реагирующих над предпочтительным цеолитным катализатором ZSM-5, происходят также реакции образования цикла такие, что получаемые фракции C<sub>7+</sub> содержат высокий процент замещённых ароматических углеводородов. При повышенных температурах, достигающих 300°C, преобразование метилбромида увеличивается до 90% или более, однако селективность по отношению к продуктам C<sub>5+</sub> уменьшается, а селективность по отношению к лёгким продуктам, в частности нежелательному метану, увеличивается. Как ни удивительно, но вырабатывается очень небольшое количество этана или олефиновых компонентов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. При температурах, достигающих 450°C, происходит почти полное преобразование метилбромида в метан. В оптимальном рабочем температурном диапазоне между примерно 300 и 400°C в качестве побочного продукта реакции будет формироваться небольшое количество углерода на катализаторе во время работы, вызывая уменьшение каталитической активности в диапазоне от нескольких часов до сотен часов в зависимости от условий реакции и состава сырьевого газа. Считается, что более высокие температуры реакции, превышающие, например, 400°C, способствуют формированию углерода и, следовательно, скорости деактивации катализатора. Наоборот, температуры на нижнем конце диапазона, в частности ниже при-

мерно 300°C, могут способствовать закоксовыванию, вероятно из-за уменьшенной скорости десорбции углеводородных продуктов. Следовательно, рабочие температуры с пределом от примерно 150 до примерно 450°C и более предпочтительно в диапазоне от примерно 300 до примерно 400°C во втором реакторе 234 уравнивают повышенную селективность к желательным продуктам и более низким скоростям деактивации вследствие образования углерода по сравнению с повышенным преобразованием за проход, что минимизирует количество катализатора, скорости рециркуляции и требуемый размер оборудования.

Катализатор может периодически регенерироваться в изолирующем реакторе 234 посредством рабочего процесса, путём очистки инертным газом по линии 270 под давлением в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 бар при повышенной температуре в диапазоне от примерно 400 до примерно 650°C для удаления непрореагировавшего материала, абсорбированного на катализаторе до такой степени, которая является целесообразной, и затем последовательно окисляя осаждённый углерод до CO<sub>2</sub> добавлением воздуха или разбавленного инертным газом кислорода, по линии 270 в реактор 234 под давлением в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 бар при повышенной температуре в диапазоне от примерно 400 до примерно 650°C. Двуокись углерода и остаточный воздух или инертный газ выпускают из реактора 234 по линии 275 в течение периода регенерации.

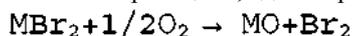
Поток, который содержит углеводородные продукты с высокомолекулярным весом и бромистоводородную кислоту, удаляют из второго реактора 234 по линии 235 и охлаждают до температуры в диапазоне от примерно 100 до примерно 600°C в теплообменнике 236. Как показано на фиг. 9А, охлаждённый поток передают по линиям 235 и 241 с клапаном 238 в открытом положении и клапанами 239 и 243 в закрытом положении и вводят в сосуд или реактор 240, содержащий слой 298 окисла металла в твёрдой фазе. Металл окисла металла выбирают из магния (Mg), кальция (Ca), ванадия (V), хрома (Cr), магния (Mg), железа (Fe), кобальта (Co), никеля (Ni), меди (Cu), цинка (Zn) или олова (Sn). Металл выбирают для воздействия на его физические и термодинамические свойства относительно желаемой температуры работы, а также для потенциальных воздействий на окружающую среду и здоровье и по стоимости. Предпочтительно в качестве этого металла используют магний, медь и железо, наибольшее предпочтение для магния. Эти металлы имеют свойство формировать не только окислы, но также и соли брома, причём реакции являются обратимыми в диапазоне температур менее чем примерно 500°C. Твёрдый окисел металла предпочтительно закрепляется на подходящей износостойчивой подложке, например, синтетической аморфной двуокиси кремния, такой как Davicat Grade 57, произведенной Davison Catalysts of Columbia, Maryland. В реакторе 240 бромистоводородная кислота вступает в реакцию с окислом металла при температуре ниже 600°C и предпочтительно между 300 и 450°C в соответствии с последующей общей формулой, где М представляет металл



Пар, получаемый из этой реакции, транспортируют вместе с углеводородными продуктами с высоким молекулярным весом в линии 244, 218 и 216 через открытый клапан 219 к теплообменнику 220, где смесь охлаждается до температуры в диапазоне от 0 до 70°C. Эта охлажденная смесь направляется к осушителю 250 для удаления практически всей воды из газового потока. Вода затем удаляется из осушителя 250 по линии 253. Поток высушенного газа, содержащий углеводородные продукты с высоким молекулярным весом, проходит далее по линии 251 к блоку 252 выделения продукта для выделения по желанию C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>, но в первую очередь фракции C<sub>5+</sub> в качестве жидкого продукта в линии 254. Любой общепринятый метод дегидратации и восстановления жидкостей, такой как адсорбция на твёрдом поглотителе влаги с последующим, к примеру, охлаждённым конденсированием, криогенным расширением или циркуляцией абсорбционного масла, который используют для обработки потоков природного газа или очищенного газа, как известно специалисту, может быть использован в способе по данному изобретению. Поток остаточного пара из блока 252 выделения продукта затем расщепляют на очищенный поток 257, который может быть использован как горячее для обработки упомянутых потоков газа, и рециркулируемый остаточный пар, который сжимается с помощью компрессора 258. Рециркулируемый остаточный пар, выходящий из компрессора 258, расщепляют на две фракции. Первая фракция, которая равна по меньшей мере 1,5 частям молярного объёма сырьевого газа, транспортируется по линии 262, объединяется с жидким бромом, переносимым в линии 225, и проходит в теплообменник 226, где образуются пары жидкого брома, которые подаются в первый реактор 230 вышеописанным образом. Вторая фракция выводится из линии 262 по линии 263 и регулируется клапаном 260 управления до скорости, при которой изменение концентрации бромалкила в реакторе 234 и поглощение тепла реакции обеспечивало поддержание в реакторе 234 установленную рабочую температуру, предпочтительно в диапазоне от 300 до 400°C, чтобы оптимизировать преобразование в зависимости от селективности и минимизировать скорость деактивации катализатора вследствие отложения углерода. Таким образом, изменение концентрации бромалкила, посредством регулирования скорости потока рециркулируемого пара, обеспечивает управление селективностью бромирования в первом реакторе 230 в дополнение к регулированию температуры реакции во втором реакторе 234.

Кислород, обогащенный кислородом воздух или воздух 210 поставляют через вентилятор или ком-

прессор 213 при давлении в диапазоне от атмосферного до 10 бар к бром по линии 214, линии 215 и клапан 249 через теплообменник 215, где кислород, обогащенный кислородом воздух или воздух предварительно нагревают до температуры в диапазоне от 100 до 500°C, во второй контейнер или реактор 246, содержащий подложку 299 бромида металла в твёрдой фазе. Кислород вступает в реакцию с бромидом металла в соответствии со следующей основной реакцией, где М представляет собой металл



Таким способом производят сухие практически свободные от НВг пары брома, посредством чего исключают необходимость для последующего отделения воды или бромисто-водородной кислоты от жидкого брома. Реактор 246 работает ниже 600°C и предпочтительнее между 300 и 500°C. Полученные пары брома транспортируют из реактора 246 по линии 247, клапану 248 и линии 242 к теплообменнику или охладителю 221, где бром сжижается в жидкость. Жидкий бром транспортируют по линии 242 к сепаратору 222, где жидкий бром удаляют по линии 225 и транспортируют по линии 225 к теплообменнику 226 и первому реактору 230 любым подходящим средством, например насосом 224. Остаточный воздух или не прореагировавший кислород транспортируют из сепаратора 222 по линии 227 к блоку 223 очистки брома, такому как система очистки Вентури, содержащему подходящий растворитель или подходящий твёрдый поглотитель, который выбирает специалист, в котором улавливают остаточный бром. Захваченный бром десорбируют из поглощающего растворителя или поглотителя нагревом или другим подходящим средством и, таким образом, восстановленный бром транспортируют по линии 212 к линии 225. Очищенный воздух или кислород выпускают по линии 229. Таким способом азот и любые другие в основном не реагирующие компоненты удаляют из системы в соответствии с настоящим изобретением и тем самым предотвращают их проникновение в углеводородную часть процесса; также предотвращают потерю брома в окружающую среду.

Одним преимуществом удаления НВг химической реакцией в соответствии с этим вариантом осуществления, а не простым физическим растворением, является практически полное удаление НВг до низких уровней при повышенных температурах обработки. Другим явным преимуществом является выведение воды из удалённого брома, посредством чего исключается необходимость в разделении фаз брома и воды и в выпаривании остаточного брома из фазы воды.

Реакторы 240 и 246 могут работать циклически. Как показано на фиг. 9А, клапаны 238 и 219 работают в открытом режиме, чтобы обеспечить удаление бромисто-водородной кислоты из ответвления, которое выводят из второго реактора 234, тогда как клапаны 248 и 249 работают в открытом режиме, чтобы разрешить воздуху, обогащенному кислородом воздуху или кислороду протекать через реактор 246 для окисления содержащегося в нём твёрдого бромида металла. Когда происходит значительное преобразование окисла металла и бромида металла в реакторах 240 и 246, соответственно, эти клапаны закрывают. На этой стадии слой 299 в реакторе 246 представляет собой слой из практически твёрдого бромида металла, тогда как слой 298 в реакторе 240 представляет собой практически твёрдый окисел металла. Как показано на фиг. 10А, клапаны 245 и 243 затем открывают, чтобы разрешить кислороду, обогащенному кислородом воздуху или воздуху протекать через реактор 240, чтобы окислить твёрдый бромид металла, содержащийся в нём, тогда как клапаны 239 и 217 открывают, чтобы разрешить введение в реактор 246 ответвления, которое содержит углеводородные продукты с высоким молекулярным весом и бромисто-водородную кислоту, которые выводят из второго реактора 234. Эти реакторы работают таким образом до тех пор, пока не происходит значительное преобразование окисла металла и бромида металла в реакторах 246 и 240, соответственно, а затем реакторы циклически возвращают к графику, схематически показанному на фиг. 9А, открывая и закрывая клапаны, как обсуждалось ранее.

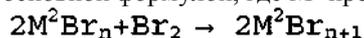
Когда кислород используют как окисляющий газ, транспортируемый по линии 210 в реактор, чтобы использовать в окислении содержащегося в нём твёрдого бромида металла, вариант осуществления способа по настоящему изобретению, показанный на фиг. 9А и 10А, может быть изменён так, что пары брома, произведённые либо в реакторе 246 (фиг. 9В), либо реакторе 240 (фиг. 10В), транспортируют по линиям 242 и 225 непосредственно в первый реактор 230. Поскольку кислород вступает в реакцию и не будет собираться в системе, устраняется необходимость в сжижении паров брома до жидкого состояния для удаления не прореагировавших компонентов, например азота. Компрессор 213 не показан на фиг. 9В и 10В, так как практически все коммерческие источники кислорода, такие как коммерческий блок разделения воздуха, будут обеспечивать кислород в линию 210 при требуемом давлении. Если нет, то компрессор 213 может быть использован для получения такого давления, как будет очевидно специалисту.

В варианте осуществления настоящего изобретения, показанном на фиг. 11А, ложка из частиц твёрдого окисла металла и частиц твёрдого бромида металла, содержащиеся в реакторах 240 и 246, соответственно, ожижаются и соединяются способом, описанным ниже, чтобы обеспечить последовательную работу ложек без необходимости в обеспечении такого оборудования как клапаны, чтобы изменить направление протекания из каждого реактора и в каждый реактор. В соответствии с этим вариантом осуществления ответвление, которое содержит углеводородные продукты с высоким молекулярным весом и бромисто-водородную кислоту, выводят из второго реактора 234 по линии 235, охлаждают до температуры в диапазоне от примерно 100 до примерно 500°C в теплообменнике 236 и вводят в основание реак-

тора 240, который содержит слой 298 из частиц твёрдого окисла металла. Поток этой введённой жидкости вынуждает частицы в слой 298 подниматься внутри реактора 240, когда бромисто-водородная кислота вступает в реакцию с окислом металла способом, описанным выше в отношении фиг. 9А. Рядом с верхом или на верху ложа 298 частицы, которые содержат в основном твёрдый бромид металла на износостойкой подложке вследствие практически завершённой реакции окисления твёрдого металла с бромисто-водородной кислотой в реакторе 240, выводят через водослив или циклон или другие общеупотребительные средства разделения твёрдого тела/газа, протекают под действием гравитации вниз по линии 259 и вводятся в нижней части или рядом с нижней частью ложа 299 из частиц твёрдого бромида металла в реакторе 246. В варианте осуществления, показанном на фиг. 11А, кислород, обогащенный кислородом воздух или воздух 210 доставляют через вентилятор или компрессор 213 под давлением в диапазоне от примерно атмосферного до примерно 10 бар, передают по линии 214 сквозь теплообменник 215, где кислород, обобщённый кислородом воздух или воздух предварительно нагревают до температуры в диапазоне от примерно 100 до примерно 500°C и вводят во второй контейнер или реактор 246 под слой 299 твёрдой фазы бромида металла. Кислород реагирует с бромидом металла способом, описанным выше в отношении фиг. 9А, для производства сухих практически свободных от НВг паров брома. Протекание этого введённого газа вынуждает частицы в слой 299 подниматься внутри реактора 246, когда кислород вступает в реакцию с бромидом металла. На верху или рядом с верхом ложа 298 частицы, которые содержат в основном оксид твёрдого металла на износостойкой подложке вследствие практически завершённой реакции твёрдого бромида металла с кислородом в реакторе 246, выводят через водослив или циклон или другие общеупотребительные средства разделения твёрдого тела/газа, протекают под действием гравитации вниз по линии 264 и вводят в нижней части или рядом с нижней частью ложа 298 частицы твёрдого бромида металла в реакторе 240. Таким способом реакторы 240 и 246 могут работать непрерывно без изменения параметров работы.

В варианте осуществления, показанном на фиг. 11В, кислород используют как окисляющий газ и передают в реактор 246 по линии 210. Соответственно, вариант осуществления способа по настоящему изобретению, показанный на фиг. 11А, изменяют так, что пары брома, произведённые в реакторе 246, передают по линиям 242 и 225 непосредственно в реактор 230. Поскольку кислород вступает в реакцию и не будет собираться в системе, устраняется необходимость в сжижении паров брома до жидкого состояния для удаления не прореагировавших компонентов, например азота. Компрессор 213 не показан на фиг. 11, так как практически все коммерческие источники кислорода, такие как коммерческий блок очистки воздуха, будут обеспечивать кислород в линию 210 с желаемым давлением. Если нет, то компрессор 213 может быть использован для получения такого давления, как будет очевидно специалисту.

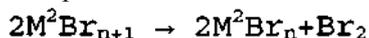
В соответствии с другим вариантом осуществления способа по настоящему изобретению, который показан на фиг. 12, стадии бромирования алкила и превращения бромалкила выполняют практически подобно соответствующим стадиям, описанным подробно в отношении фиг. 9А, за исключением того, что обсуждено ниже. Остаточный воздух или кислород и пары брома, выделенные из реактора 246, транспортируют по линии 247, через клапан 248 и далее по линии 242 к теплообменнику или охладителю 221, где газ, содержащий бром, охлаждается до температуры в диапазоне от примерно 30 до примерно 300°C. Пары, содержащие бром, затем транспортируют по линии 242 к контейнеру или реактору 320, содержащему слой 322 из твёрдой фазы, бромида металла в состоянии пониженной валентности. Металл бромида металла в состоянии пониженной валентности выбирают из меди (Cu), железа (Fe) и молибдена (Mo). Металл выбирают для воздействия на его физические и термодинамические свойства относительно желаемой температуры работы, а также для потенциальных воздействий на окружающую среду и здоровье и по стоимости. Предпочтительно в качестве металла используют медь или железо, наибольшее предпочтение для меди. Твёрдый бромид металла предпочтительно закрепляется на подходящем износостойчивом слое, например, синтетической аморфной двуокиси кремния, такой как Davicat Grade 57, произведённой Davison Catalysts of Columbia, Maryland. В реакторе 320 пары брома вступают в реакцию с твёрдой фазой бромида металла, предпочтительно удерживаемой на подходящей износостойчивой подложке при температуре ниже примерно 300°C и предпочтительно между примерно 30 и примерно 200°C в соответствии со следующей основной формулой, где  $M^2$  представляет металл



В этом способе бром сохраняют как второй бромид металла, например,  $2M^2Br_{n+1}$  в реакторе 320, тогда как результирующий пар, содержащий остаточный воздух или кислород, выпускают из реактора 320 по линии 324, клапану 326 и линии 318.

Поток газа, содержащий низкомолекулярные алканы, состоящие из смеси сырьевого газа (линия 211) и повторно используемого потока газа, транспортируют или переносят по линии 262, теплообменник 352, где поток газа предварительно нагревают до температуры в диапазоне от примерно 150 до примерно 600°C, клапан 304 и линию 302 ко второму сосуду или реактору 310, содержащему слой 312 твёрдой фазы бромида металла в окисленном состоянии валентности. Металл бромида металла выбирают из меди (Cu), железа (Fe) и молибдена (Mo). Металл выбирают для воздействия на его физические и термодинамические свойства относительно желаемой температуры работы, а также для потенциальных воз-

действий на окружающую среду и здоровье и по стоимости. Предпочтительно в качестве металла используют медь или железо, наибольшее предпочтение для меди. Твёрдый бромид металла в окисленном состоянии предпочтительно закрепляют на подходящей износостойчивой подложке, например, синтетической аморфной двуокиси кремния, такой как Davicat Grade 57, произведённой Davison Catalysts of Columbia, Maryland. Температура потока газа выбирается от примерно 150 до примерно 600°C и предпочтительно от примерно 200 до примерно 450°C. Во втором реакторе 310 температура потока газа термально расщепляет твёрдую фазу бромида металла в окисленном состоянии валентности для выработки паров элементарного брома и твёрдого бромида металла в восстановленном состоянии в соответствии со следующей основной формулой, где  $M^2$  представляет металл



Результирующие пары брома транспортируют потоком газа, содержащим низкомолекулярные алканы, по линиям 314, 315, клапану 317, линии 330, теплообменнику 226 перед тем, как вводят их в реактор 230 бромирования алканов.

Реакторы 310 и 320 могут работать циклически. Как показано на фиг. 12, клапан 304 работает в открытом режиме, чтобы разрешить передавать поток газа, содержащего низкомолекулярные алканы, ко второму реактору 310, тогда как клапан 317 работает в открытом режиме, чтобы разрешить передавать этот поток газа с парами брома, которые генерируют в реакторе 310, к реактору 230 бромирования алкилов. Аналогично, клапан 306 работает в открытом режиме, чтобы разрешить передавать пары брома из реактора 246 в реактор 320, тогда как клапан 326 работает в открытом режиме, чтобы разрешить выпускать остаточный воздух или кислород из реактора 320. Когда происходит значительное преобразование восстановленного бромида металла и окисленного бромида металла в реакторах 230 и 310, соответственно, для соответствующих состояний окисления и восстановления, эти клапаны закрывают, как показано на фиг. 13. В это время слой 322 в реакторе 320 представляет собой слой практически из твёрдого бромида металла в окисленном состоянии, тогда как подложка 312 в реакторе 310 представляет собой в основном бромид металла в восстановленном состоянии. Как показано на фиг. 13, клапаны 304, 317, 306 и 326 закрывают, а затем клапаны 308 и 332 открывают, чтобы разрешить потоку газа, содержащего низкомолекулярные алканы, транспортироваться или переноситься по линии 262, теплообменнику 352, где поток газа нагревают в диапазоне от 150 до 600°C, клапану 308 и линии 309 к реактору 320 для термального расщепления твёрдой фазы бромида металла с валентностью металла в бромиде металла в его окисленном состоянии, например,  $Fe^{+3}$  или  $Cu^{+2}$  для производства паров элементарного брома и твёрдого бромида металла с валентностью металла в бромиде металла в его восстановленном состоянии, например,  $Fe^{+2}$  или  $Cu^{+1}$ . Клапан 332 также открывают, чтобы разрешить передавать остаточные пары брома с потоком газа, содержащим низкомолекулярные алканы, по линиям 324 и 330 и теплообменнику 226 перед введением в реактор 230 бромирования алкилов. Помимо этого, клапан 300 открывают, чтобы разрешить передавать пары брома, выделенные из реактора 246, по линии 242 сквозь теплообменник 221 в реактор 310, где твёрдая фаза бромида металла, с валентностью металла в бромиде металла, в его восстановленном состоянии вступает в реакцию с бромом для эффективного сохранения брома в качестве бромида металла. Помимо этого, клапан 316 открывают, чтобы разрешить выпускать полученный газ, который является практически чистым бромом, по линиям 314 и 318. Реакторы работают таким образом, пока не происходит значительное преобразование ложей восстановленного бромида металла и окисленного бромида металла в реакторах 310 и 320, соответственно, для соответствующих шагов окисления и восстановления, а затем реакторы циклически возвращают к схеме, условно показанной на фиг. 12, открывая и закрывая клапаны, как описано выше.

В варианте осуществления настоящего изобретения, показанном на фиг. 14, ложки 312 и 322, находящиеся в реакторах 310 и 320, соответственно, ожижают и соединяют способом, описанным ниже, чтобы обеспечить непрерывную работу ложей без необходимости обеспечения такого оборудования, как клапаны, чтобы изменять направление протекания в каждый реактор и из каждого реактора. В соответствии с этим вариантом осуществления газ, содержащий бром, извлечённый из реактора 246 по линии 242, охлаждают до температуры в диапазоне от 30 до 300°C в теплообменниках 370 и 372 и вводят в основную камеру реактора 320, который содержит перемещаемое твёрдое тело 322 в ожиженном состоянии. Течение этой введённой жидкости побуждает частицы в подложке 322 подниматься внутри реактора 320, поскольку пары брома вступают в реакцию с восстановленным бромидом металла, поступающим в основную камеру 322 способом, как описано выше в отношении фиг. 12. Наверху или рядом с верхом ложка 322 частицы, которые содержат в основном окисленный бромид металла на износостойкой подложке вследствие практически завершённой реакции восстановленного бромида металла с парами брома в реакторе 320, выводят через водослив или циклон или другие общепотребительные средства разделения твёрдого тела/газа, протекают под действием гравитации вниз по линии 359 и вводятся в нижней части или рядом с нижней частью ложка 312 в реакторе 310. В варианте осуществления, показанном на фиг. 14, поток газа, содержащий низкомолекулярные алканы, состоящие из смеси сырьевого газа (линия 211) и повторно используемого потока газа, транспортируют или переносят по линии 262 и теплообменнику 352, где поток газа нагревают до температуры в диапазоне от 150 до 600°C, и вводят в реактор 310. Нагретый поток

газа термально расщепляет твёрдую фазу бромида металла в существующем окисленном состоянии валентности, входя внизу или рядом с нижней частью ложа 312, для получения паров элементарного брома и твёрдого бромида металла в восстановленном состоянии. Протекание этого введённого газа побуждает частицы в подложке 312 подниматься в реакторе 310, когда окисленный бромид металла термически расщеплён. На верху или рядом с верхом ложа 312 частицы, которые содержат в основном восстановленный твёрдый бромид металла на износостойкой подложке вследствие практически полного термического расщепления в реакторе 310, выводятся через водослив или циклон или другие общепотребительные средства разделения твёрдого тела/газа, протекают под действием гравитации вниз по линии 364 и вводятся внизу или рядом с нижней части ложа 322 частиц в реакторе 310. Таким способом реакторы 310 и 320 могут работать непрерывно с изменением параметров работы.

Способ по настоящему изобретению является менее дорогим, чем традиционный способ, так как он работает при низких давлениях в диапазоне от 1 до 30 бар и при относительно низких температурах в диапазоне от 20 до 600°C и предпочтительно от 20 до 180°C для жидкой фазы. Эти рабочие условия позволяют использовать менее дорогое оборудование относительно простой конструкции, которую создают из полностью доступных сплавов металла для газовой фазы и полимерных контейнеров, труб и насосов для жидкой фазы. Способ по настоящему изобретению также является более эффективным, поскольку требует меньше энергии для работы и производства избыточной двуокиси углерода, когда нежелательный побочный продукт минимизируется. Способ способен непосредственно производить смешанные углеводородные продукты, содержащие компоненты с различным молекулярным весом в диапазоне топлив сжиженного нефтяного газа (СНГ) (LPG) и автомобильного бензина, которые имеют значительное ароматическое содержание, посредством чего значительно увеличивается октановое число компонентов топлива бензинового диапазона.

Несмотря на то что раскрыты и показаны вышеупомянутые предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, понятно, что альтернативы и изменения, как предложенные, так и другие, могут быть дополнительно сделаны и находятся в объёме изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, включающий стадии:
  - (a) контактирования первого бромида металла с газовым сырьем, включающим низкомолекулярные алканы, в условиях, достаточных для образования, по меньшей мере, паров брома;
  - (b) взаимодействия газового сырья и паров брома с образованием, по меньшей мере, алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты и
  - (c) взаимодействия по меньшей мере части алкилбромидов в присутствии катализатора с образованием высокомолекулярных жидких углеводородов.
2. Способ по п.1, включающий стадию (d) восстановления по меньшей мере части углеводородов, имеющих по меньшей мере 5 атомов углерода, с образованием потока восстановленных продуктов.
3. Способ по п.2, в котором на стадии (d) образуют жидкий поток, включающий углеводороды.
4. Способ по п.2, в котором стадия (d) включает по меньшей мере один процесс, выбранный из группы, состоящей из адсорбционной сушки в сплошном слое с последующей конденсацией охлаждением; криогенного расширения и циркуляции адсорбирующего масла.
5. Способ по п.2, в котором поток восстановленных продуктов предназначен для использования в качестве бензинового топлива или компонента композиции автомобильного бензинового топлива.
6. Способ по п.2, в котором поток восстановленных продуктов включает по меньшей мере один компонент сжиженного нефтяного газа и/или по меньшей мере один компонент автомобильного бензинового топлива.
7. Способ по п.1, в котором стадии (a) и (b) проводят в отдельных сосудах.
8. Способ по п.1, в котором газовое сырье включает рециркулируемый газовый поток.
9. Способ по п.1, в котором алкилбромиды включают моно и многократно бронированные продукты.
10. Способ по п.9, в котором осуществляют взаимодействие по меньшей мере части многократно бромированных продуктов с газовым сырьем, включающим поток рециркулируемого газа, с получением, по меньшей мере, алкилбромидов.
11. Способ по п.1, включающий нагревание газового сырья до температуры приблизительно от 150 до приблизительно 600°C.
12. Способ по п.1, в котором катализатор включает кристаллический алюмосиликатный катализатор.
13. Способ по п.1, в котором катализатор включает цеолитный катализатор.
14. Способ по п.1, включающий регенерацию катализатора.
15. Способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, включающий стадии:
  - (a) приготовления бромида металла в окисленном валентном состоянии;
  - (b) нагревания бромида металла в окисленном валентном состоянии с получением, по меньшей мере

ре, паров брома;

(с) взаимодействия газового сырья, включающего низкомолекулярные алканы, по меньшей мере с частью паров брома с образованием, по меньшей мере, алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты и

(d) реакции превращения по меньшей мере части алкилбромидов в присутствии катализатора в высокомолекулярные жидкие углеводороды.

16. Способ по п.15, в котором на стадии (b) осуществляют контактирование бромидов металла в окисленном валентном состоянии с газовым сырьем.

17. Способ по п.16, в котором газовое сырье перед указанным контактированием нагревают до температуры приблизительно от 150 до приблизительно 600°C.

18. Способ по п.15, в котором стадия (a) включает контактирование бромидов металла в восстановленном валентном состоянии с парами брома.

19. Способ по п.15, включающий отделение по меньшей мере части бромисто-водородной кислоты от высокомолекулярных жидких углеводородов.

20. Способ по п.15, в котором стадии (b) и (c) проводят в отдельных сосудах.

21. Способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, включающий стадии:

(a) взаимодействия газового сырья, содержащего низкомолекулярные алканы, с парами брома с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты;

(b) взаимодействия указанных алкилбромидов в присутствии синтетического кристаллического алюмосиликатного катализатора и бромисто-водородной кислоты с образованием высокомолекулярных жидких углеводородов и дополнительной бромисто-водородной кислоты и

(c) контактирования указанных бромисто-водородной кислоты, дополнительной бромисто-водородной кислоты и высокомолекулярных жидких углеводородов с водой для удаления бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных жидких углеводородов.

22. Способ по п.21, в котором стадию (a) проводят в первом реакторе, а стадию (b) - во втором реакторе.

23. Способ по п.21, в котором указанные бромисто-водородная кислота и дополнительная бромисто-водородная кислота находятся в виде пара.

24. Способ по п.21, включающий превращение указанной бромисто-водородной кислоты и указанной дополнительной бромисто-водородной кислоты в бром.

25. Способ по п.24, включающий обезвоживание указанных высокомолекулярных жидких углеводородов.

26. Способ по п.24, включающий рециркуляцию указанного брома на стадии взаимодействия паров брома с указанным газовым сырьем, где указанный бром рециркулирует в виде пара.

27. Способ по п.21, в котором стадия (c) включает удаление указанных бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных жидких углеводородов реакцией нейтрализации водным раствором, содержащим продукты реакции, полученные окислением водного раствора, содержащего бромид металла, где металл указанного бромида металла выбирают из группы, состоящей из Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca или Mg.

28. Способ по п.21, в котором стадия (c) включает удаление указанных бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных жидких углеводородов растворением в воде с получением раствора бромисто-водородной кислоты, который нейтрализуют реакцией с водным раствором, содержащим гидроксид металла, полученный окислением водного раствора бромида металла кислородом, где металл указанного бромида металла выбирают из группы, состоящей из Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca или Mg.

29. Способ по п.21, в котором стадия (c) включает процесс удаления указанных бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных жидких углеводородов растворением в воде с получением раствора бромисто-водородной кислоты, где указанный процесс далее включает упаривание указанного раствора бромисто-водородной кислоты и взаимодействие указанного упаренного раствора бромисто-водородной кислоты с оксидом металла, где указанный оксид металла получают окислением бромида металла, содержащегося на пористом носителе, где металл указанного бромида металла выбирают из Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca или Mg.

30. Способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, включающий стадии:

(a) введения смеси, включающей низкомолекулярные газообразные алканы и пары брома, в первый реактор с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты;

(b) удаления алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты из указанного первого реактора;

(c) введения алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты во второй реактор, содержащий синтетический кристаллический алюмосиликатный катализатор, с получением высокомолекулярных жидких углеводородов и

(d) удаления выходящего из указанного второго реактора потока, включающего высокомолекулярные жидкие углеводороды и указанную бромисто-водородную кислоту.

31. Способ по п.30, в котором указанные высокомолекулярные углеводороды содержат фракции углеводородов, имеющих по меньшей мере 5 атомов углерода.

32. Способ по п.30, в котором указанная бромисто-водородная кислота находится в виде пара.

33. Способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, включающий стадии:

(а) взаимодействия газового сырья, имеющего низкомолекулярные алканы, с парами брома в первом реакторе с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты;

(б) взаимодействия алкилбромидов в присутствии бромисто-водородной кислоты и синтетического кристаллического алюмосиликатного катализатора во втором реакторе при температуре, достаточной для образования высокомолекулярных жидких углеводородов и дополнительной бромисто-водородной кислоты, и

(с) удаления указанных бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных жидких углеводородов взаимодействием бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты с оксидом металла с образованием бромида металла и водяного пара.

34. Способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, включающий стадии:

(а) взаимодействия газового сырья, имеющего низкомолекулярные алканы, с парами брома в первом реакторе с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты;

(б) взаимодействия алкилбромидов в присутствии бромисто-водородной кислоты и синтетического кристаллического алюмосиликатного катализатора во втором реакторе при температуре, достаточной для образования высокомолекулярных жидких углеводородов и дополнительной бромисто-водородной кислоты, и

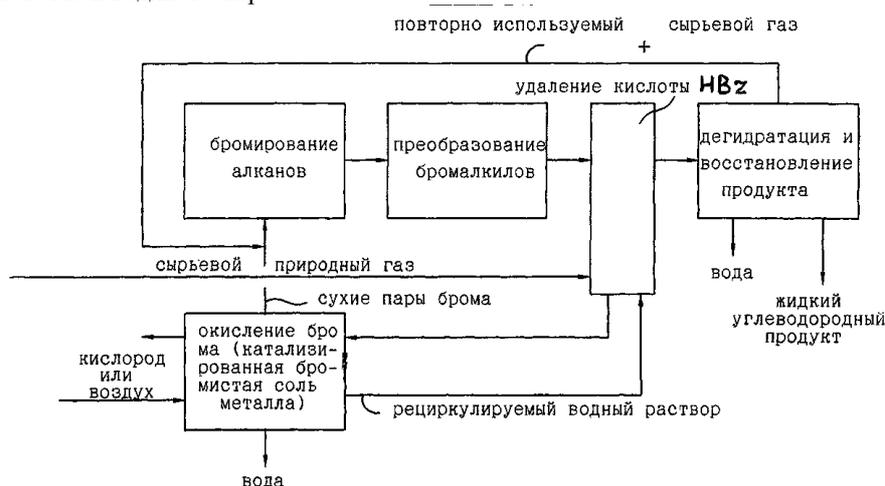
(с) транспортировки указанных бромисто-водородной кислоты, дополнительной бромисто-водородной кислоты и высокомолекулярных жидких углеводородов в сосуд, имеющий слой частиц оксида металла, где указанные бромисто-водородная кислота и дополнительная бромисто-водородная кислота реагируют с указанным слоем частиц оксида металла с образованием частиц бромида металла и водяного пара.

35. Способ превращения газообразных алканов в жидкие углеводороды, включающий стадии:

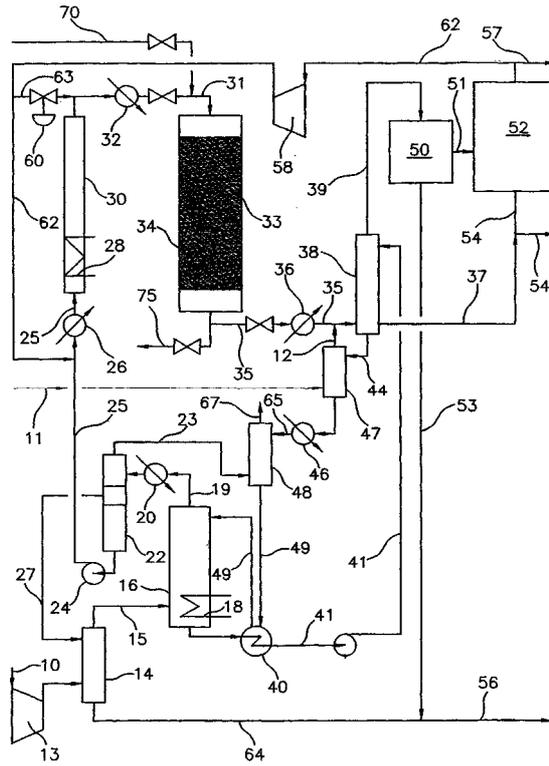
(а) взаимодействия газового сырья, имеющего низкомолекулярные алканы, с парами брома в первом реакторе с образованием алкилбромидов и бромисто-водородной кислоты;

(б) взаимодействия алкилбромидов в присутствии бромисто-водородной кислоты и синтетического кристаллического алюмосиликатного катализатора во втором реакторе при температуре, достаточной для образования высокомолекулярных жидких углеводородов и дополнительной бромисто-водородной кислоты, и

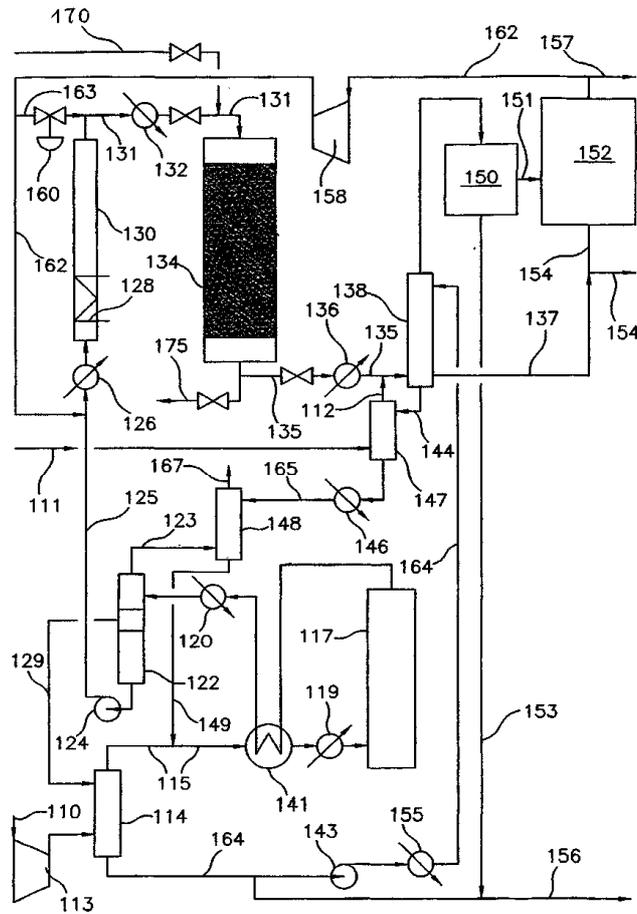
(с) удаления указанных бромисто-водородной кислоты и дополнительной бромисто-водородной кислоты из высокомолекулярных жидких углеводородов реакцией с оксидом металла с образованием первого бромида металла и водяного пара.



Фиг. 1

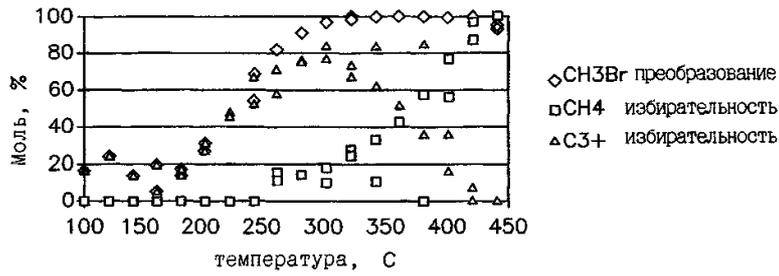


Фиг. 2



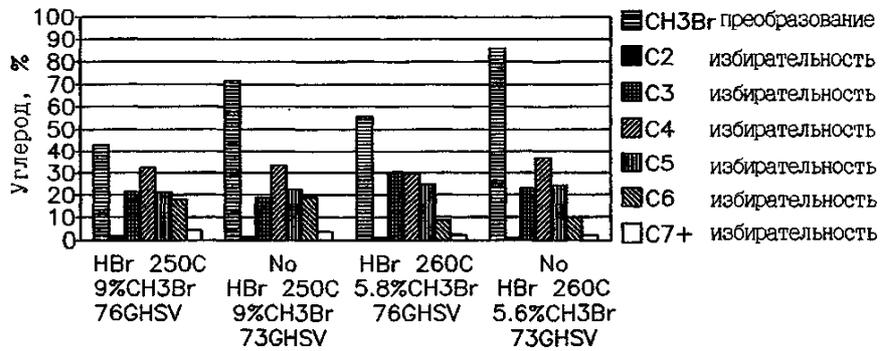
Фиг. 3

Преобразование  $CH_3Br$  и избирательность продукта по отношению к температуре катализатора **ZSM-5**  $6H_5V$  94 час  
 $CH_3Br$  27 моль в %



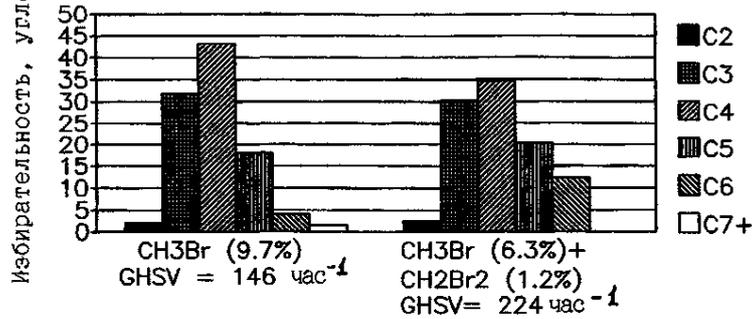
Фиг. 4

Преобразование  $CH_3Br$  и избирательность продукта для **ZSM-5**



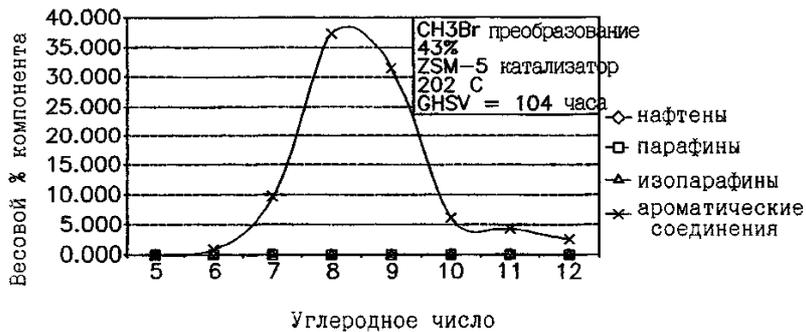
Фиг. 5

Влияние  $CH_2Br_2$  на избирательность продукта, катализатор **ZSM-5** при температуре 250°C

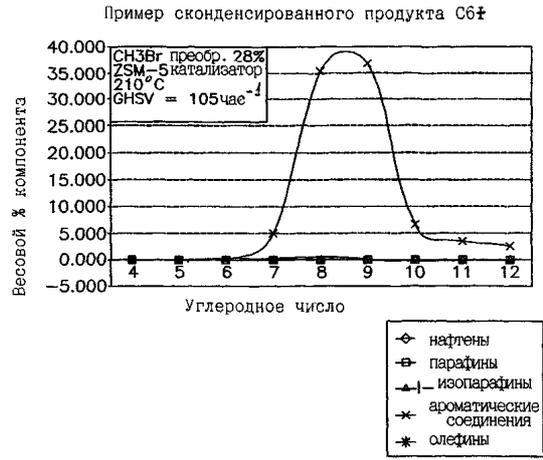


Фиг. 6

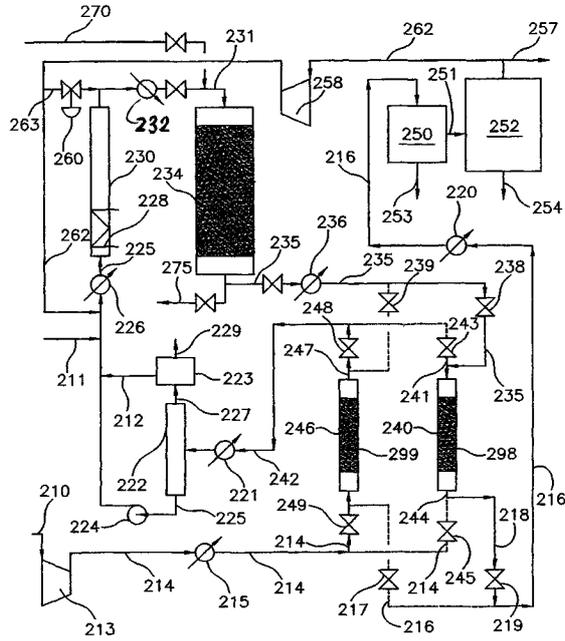
Пример сконденсированного продукта  $C_6+$



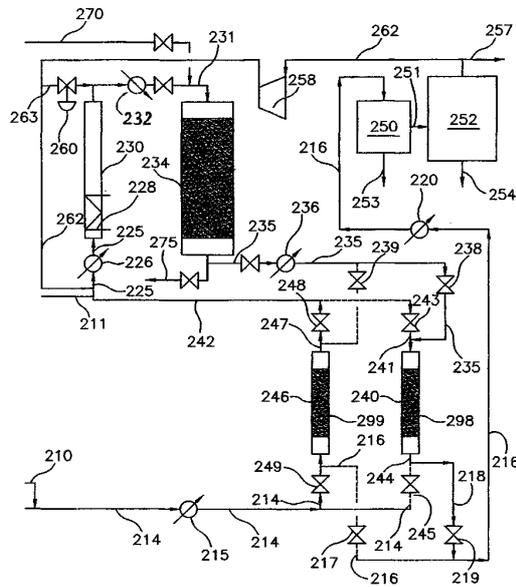
Фиг. 7



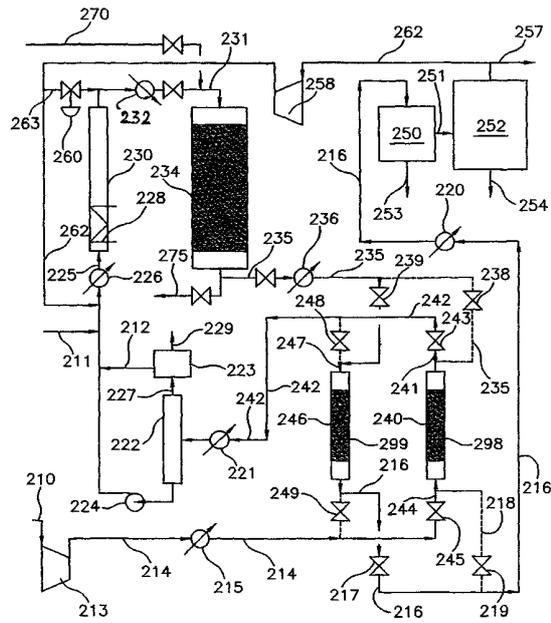
Фиг. 8



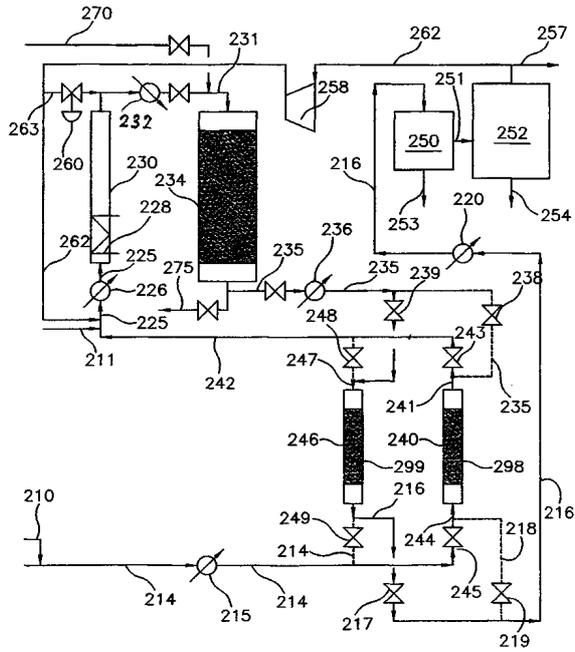
Фиг. 9А



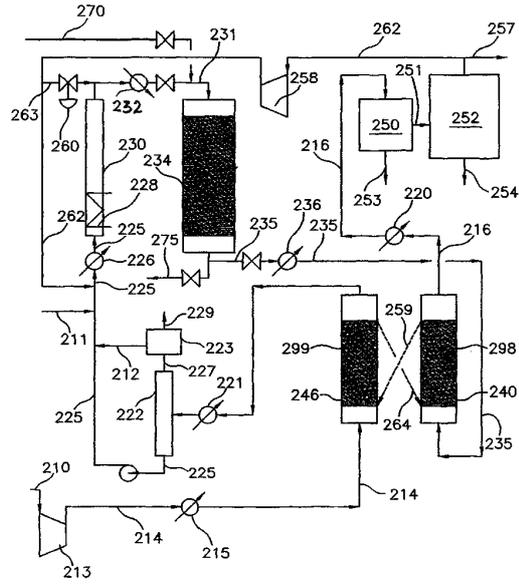
Фиг. 9В



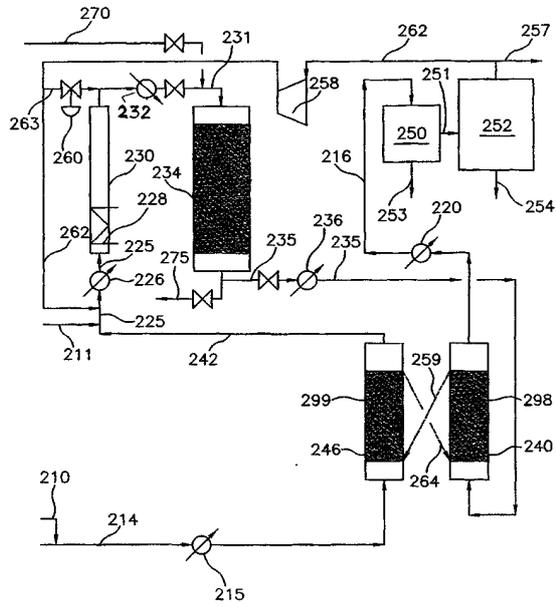
Фиг. 10А



Фиг. 10В

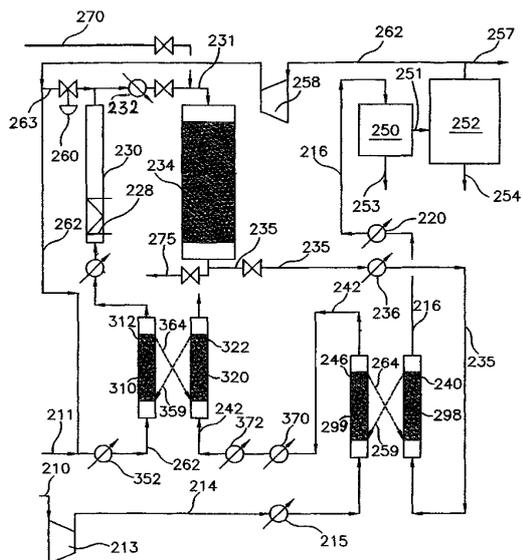


Фиг. 11А



Фиг. 11В





Фиг. 14

