

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **028843**(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2018.01.31**

**(21)** Номер заявки  
**201401334**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2013.06.04**

**(51)** Int. Cl. *C10G 45/64* (2006.01)  
*B01J 21/12* (2006.01)  
*B01J 23/42* (2006.01)  
*B01J 29/40* (2006.01)  
*B01J 35/00* (2006.01)  
*C10G 45/62* (2006.01)  
*C10G 45/70* (2006.01)  
*C10G 47/00* (2006.01)  
*C10G 47/14* (2006.01)  
*C10G 47/18* (2006.01)  
*C10G 47/22* (2006.01)  
*C10G 65/10* (2006.01)  
*C07C 15/02* (2006.01)  
*C07C 15/04* (2006.01)  
*C07C 15/06* (2006.01)  
*C07C 4/16* (2006.01)  
*C07C 4/18* (2006.01)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТА БТК ИЗ СМЕСИ C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-УГЛЕВОДОРОДОВ**

**(31)** 12004292.4

**(32)** 2012.06.05

**(33)** EP

**(43)** 2015.04.30

**(86)** PCT/EP2013/061425

**(87)** WO 2013/182534 2013.12.12

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ  
КОРПОРЕЙШН (SA)**

**(56)** US-A1-2006287561  
US-A1-2007112237  
US-A-3957621  
US-A-6001241  
US-A1-2009272672

**(72)** Изобретатель:  
**Вард Эндрю Марк (NL)**

**(74)** Представитель:  
**Вольт О.И. (RU)**

**(57)** Изобретение относится к способу получения химически чистого продукта БТК из смешанного сырьевого потока, содержащего C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-углеводороды, путём контактирования упомянутого сырьевого потока в присутствии водорода с катализатором, обладающим активностью в гидрокрекинге/гидрообессеривании. Конкретно предложен способ получения продукта БТК из сырьевого потока, содержащего C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-углеводороды, включающий в себя следующие стадии: (а) контактирование упомянутого сырьевого потока в присутствии водорода с объединённым катализатором гидрокрекинга/гидрообессеривания для получения потока продуктов гидрокрекинга, содержащего продукт БТК; и (b) отделение продукта БТК от потока продуктов гидрокрекинга. Катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания содержит 0,1-1 мас.% металла, активного в гидрировании, по отношению к общей массе катализатора. Катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания дополнительно включает цеолит, имеющий размер пор 5-8 Å и мольное отношение диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) к оксиду алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), составляющее 5-200. Условия гидрокрекинга/гидрообессеривания включают в себя температуру 450-580°C, давление 300-5000 кПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,1-10 ч<sup>-1</sup>.

**028843 B1**

**028843 B1**

Настоящее изобретение относится к способу получения химически чистого продукта БТК (бензол-толуол-ксилол) из смешанного сырьевого потока, содержащего  $C_5$ - $C_{12}$ -углеводороды, путём контактирования упомянутого сырьевого потока в присутствии водорода с катализатором, обладающим активностью в гидрокрекинге/гидрообессеривании.

Ранее в заявках WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488 A1 было описано, что ароматические углеводородные соединения и СНГ (сжиженный нефтяной газ) можно получать из смешанного углеводородного сырья, имеющего температуру кипения 30-250°C. С учётом вышесказанного углеводородное сырьё, имеющее температуру кипения 30-250°C, и водород вводят в реакционную зону, в которой упомянутое углеводородное сырьё в присутствии катализатора превращают в ароматические углеводородные соединения, обогащенные продуктом БТК, посредством гидродеалкилирования и/или трансалкилирования, и в неароматические углеводородные соединения, которые обогащены СНГ, посредством гидрокрекинга, и выделяют ароматические углеводородные соединения и СНГ, соответственно, при помощи газожидкостного разделения и дистилляции. Катализатор, используемый в способе заявки WO 02/44306 A1, включает платину/олово или платину/свинец и носитель, представляющий собой смесь, состоящую из 10-95 мас.% цеолита с мольным отношением диоксида кремния/оксид алюминия, равным 200 или меньше, и 5-90 % масс. неорганического связующего, при этом упомянутый цеолит выбран из группы, состоящей из морденита, цеолита типа бета, цеолита типа ZSM-5 и их смеси, причём упомянутая платина присутствует в количестве 0,01-0,5 мас.ч., а упомянутое олово присутствует в количестве 0,01-5,0 мас.ч. или упомянутый свинец присутствует в количестве 0,02-5,0 частей в расчёте на 100 мас.ч. указанного смешанного носителя. Катализатор, используемый в способе заявки WO 2007/055488 A1, готовят посредством нанесения 0,01-0,5 мас.ч. платины (Pt) и 0,01-3,0 мас.ч. висмута (Bi) на 100 мас.ч. смешанного носителя, при этом смешанный носитель включает 10-95 мас.% цеолита с мольным отношением диоксида кремния/оксид алюминия, равным 200 или меньше, выбранного из группы, состоящей из морденита, цеолита бета, цеолита ZSM-5 и их комбинаций, и 5-90 мас.% неорганического связующего. Способы заявок WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488 отличаются тем, что активность в гидрировании металлической платины, которая содержится в составе катализатора, должна подавляться вторичным металлом, таким как олово, свинец или висмут. В результате этого, катализатор становится весьма подверженным дезактивации загрязнителями и гетероатомами, которые часто содержатся в источниках углеводородного сырья, как например, серой. Кроме того, по способам заявок WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488 получают поток продуктов, содержащий относительно большое количество неароматических углеводородов, которые выкипают совместно с БТК, что делает невозможным получение химически чистого продукта БТК без использования способов экстракции растворителем, и относительно большое количество топливного газа за счёт производимого СНГ.

Цель настоящего изобретения заключалась в разработке способа превращения смешанного сырьевого потока  $C_5$ - $C_{12}$ -углеводородов, относительно обогащенного продуктом БТК и веществами, выкипающими вместе с БТК, или как бензин пиролиза, подвергнутый гидроочистке на первой стадии, или прямогонная нефть, в химически чистый продукт БТК без необходимости использования экстракции растворителем для отделения БТК от совместно кипящих углеводородных продуктов, не относящихся к соединениям БТК. Кроме того, цель настоящего изобретения состояла в разработке способа превращения смешанного сырьевого потока  $C_5$ - $C_{12}$ -углеводородов в БТК и СНГ, который является не чувствительным к дезактивации катализатора, обусловленной серосодержащими соединениями сырья, и в котором не требуется обессеривания сырья до подачи для осуществления упомянутого способа. В дополнение к этому, целью настоящего изобретения являлась разработка способа превращения смешанного сырьевого потока  $C_5$ - $C_{12}$ -углеводородов в БТК и СНГ, в котором образование метана снижено по сравнению с традиционными способами. Кроме того, цель настоящего изобретения заключалась в разработке способа превращения смешанного сырьевого потока  $C_5$ - $C_{12}$ -углеводородов в БТК и СНГ, в котором степень превращения бензола, содержащегося в исходном потоке, в другие углеводородные соединения, такие как нафтенческие соединения, толуол или ксилол, снижена по сравнению с традиционными способами.

Решение вышеуказанной проблемы достигается вариантами осуществления изобретения, описанными в настоящем документе ниже и охарактеризованными в формуле изобретения. Соответственно, настоящее изобретение относится к способу получения продукта БТК, включающему в себя следующее:

(а) в присутствии водорода подвергают контактированию сырьевой поток, содержащий  $C_5$ - $C_{12}$ -углеводороды, с объединённым катализатором гидрокрекинга/гидрообессеривания, включающим 0,1-1 мас.% металла, активного в гидрировании, по отношению к общей массе катализатора, и цеолит, имеющий размер пор 5-8 Å и мольное отношение диоксида кремния ( $SiO_2$ ) к оксиду алюминия ( $Al_2O_3$ ), составляющее 5-200, в условиях, включающих в себя температуру 450-580°C, давление 300-5000 кПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,1-10 ч<sup>-1</sup>, для получения потока продуктов гидрокрекинга, содержащего продукт БТК; и

(б) отделяют продукт БТК от потока продуктов гидрокрекинга.

В связи с настоящим изобретением неожиданно было обнаружено, что способом настоящего изобретения смесь  $C_5$ - $C_{12}$ -углеводородов можно эффективно превращать в смесь, по существу не содержа-

щую соединений, выкипающих вместе с БТК. В результате этого, химически чистый продукт получают посредством разделения потока продуктов гидрокрекинга относительно простыми способами разделения, такими как газожидкостное разделение или дистилляция. Кроме того, было обнаружено, что количество метана, образующегося в способе получения БТК из сырьевого потока, содержащего  $C_5$ - $C_{12}$ -углеводороды, можно существенно уменьшать способом настоящего изобретения. Метан представляет собой нежелательный побочный продукт, так как он имеет ценность только топливного газа, которая ниже ценности продукта БТК и СНГ. Дополнительное преимущество настоящего изобретения заключается в том, что снижается потребление водорода.

В связи с этим замечено, что в составе катализатора, применяемого в способах, описанных в заявках WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488 A1, не используют катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания, поскольку присутствие замедляющих гидрирование вторичных металлов, олова, свинца или висмута, приводит указанные катализаторы в состояние, непригодное для гидрообессеривания.

Подразумевается, что употребляемый в настоящем документе термин " $C_{\#}$  углеводороды", в котором " $\#$ " является положительным целым числом, описывает все углеводороды, содержащие число углеродных атомов, равное  $\#$ . Кроме того, подразумевается, что термин " $C_{\#+}$  углеводороды" описывает все углеводородные молекулы, содержащие число углеродных атомов, составляющее  $\#$  или больше. Соответственно, подразумевается, что термин " $C_{5+}$  углеводороды" описывает смесь углеводородов, содержащих 5 или более углеродных атомов.

Продукт, полученный на стадии гидрокрекинга/гидрообессеривания способа настоящего изобретения (поток продуктов гидрокрекинга), имеет в своём составе СНГ, БТК и метан. Термин "СНГ", употребляемый в настоящем документе, относится к общепринятому сокращению термина "сжиженный нефтяной газ". СНГ в общем случае состоит из композиции  $C_2$ - $C_4$ -углеводородов, т.е. смеси  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_4$ -углеводородов, в которой основными компонентами являются  $C_3$ -углеводороды. Термин "БТК", употребляемый в настоящем документе, хорошо известен в данной области техники и относится к смеси бензола, толуола и ксилолов. Используемый в настоящем документе термин "химически чистый продукт БТК" относится к смеси углеводородов, содержащей менее 5 мас.% углеводородов, отличных от бензола, толуола и ксилолов, предпочтительно менее 4 мас.% углеводородов, отличных от бензола, толуола и ксилолов, более предпочтительно, менее 3 мас.% углеводородов, отличных от бензола, толуола и ксилолов, и наиболее предпочтительно, менее 2,5 % масс. углеводородов, отличных от бензола, толуола и ксилолов. Кроме того, "химически чистый продукт БТК", полученный способом настоящего изобретения, содержит менее 1 мас.% неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов, предпочтительно менее 0,7 мас.% неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов, более предпочтительно, менее 0,6 мас.% неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов и наиболее предпочтительно, менее 0,5 мас.% неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов. Наиболее критичными загрязнителями являются неароматические соединения, которые имеют температуры кипения, близкие к температуре кипения бензола, включая циклогексан, метилциклопентан, н-гексан, 2-метилпентан и 3-метилпентан, но не ограничиваются ими.

Соответственно, поток продуктов гидрокрекинга практически не содержит неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов. Как подразумевается в настоящем документе, термин "поток продуктов гидрокрекинга практически не содержит неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов" означает, что упомянутый поток продуктов гидрокрекинга имеет в своём составе менее 1 мас.% неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов, предпочтительно менее 0,7 мас.% неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов, более предпочтительно менее 0,6 мас.% неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов и наиболее предпочтительно менее 0,5 мас.% неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов.

Термин "ароматический углеводород" очень хорошо известен в данной области техники. Соответственно термин "ароматический углеводород" относится к циклически сопряжённому углеводороду, характеризующемуся стабильностью (обусловленной делокализацией), значительно более высокой, чем стабильность гипотетической локализованной структуры (например, структуры Кекуле). Наиболее распространённым методом определения ароматичности данного углеводорода является наблюдение диатропичности в спектре  $^1H$ -ЯМР, например, наличие химических сдвигов в диапазоне от 7,2 до 7,3 м.д. в случае протонов бензольного цикла.

Поток продуктов гидрокрекинга, полученный в условиях способа настоящего изобретения, предпочтительно содержит менее 5 мас.% метана. Предпочтительно поток продуктов гидрокрекинга, полученный в условиях способа настоящего изобретения, содержит менее 4 мас.% метана, более предпочтительно, менее 3 мас.% метана, ещё более предпочтительно менее 2 мас.% метана, особенно предпочтительно менее 1,5 мас.% метана и наиболее предпочтительно менее 1 мас.% метана.

В одном из вариантов осуществления изобретения поток продуктов гидрокрекинга, полученный в условиях способа настоящего изобретения, содержит менее 10 мас.% этана, предпочтительно менее 8 мас.% этана, наиболее предпочтительно менее 7 мас.% этана.

В дополнительном варианте осуществления изобретения поток продуктов гидрокрекинга, полученный в условиях способа настоящего изобретения, содержит менее 10 мас.% метана и этана, предпочтительно менее 8 мас.% метана и этана, наиболее предпочтительно менее 7,5 мас.% метана и этана.

Предпочтительно поток продуктов гидрокрекинга также практически не содержит  $C_5$ -углеводородов. Как подразумевается в настоящем документе, термин "поток продуктов гидрокрекинга практически не содержит  $C_5$ -углеводородов" означает, что упомянутый поток продуктов гидрокрекинга имеет в своём составе менее 1 мас.%  $C_5$ -углеводородов, предпочтительно менее 0,7 мас.%  $C_5$ -углеводородов, более предпочтительно менее 0,6 мас.%  $C_5$ -углеводородов и наиболее предпочтительно менее 0,5 мас.%  $C_5$ -углеводородов.

Конкретным преимуществом способа настоящего изобретения является то, что поток продуктов гидрокрекинга практически не содержит неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов, поскольку указанные углеводороды обычно имеют температуры кипения, близкие к температуре кипения  $C_{6+}$ -ароматических углеводородов. Следовательно, может быть затруднительным отделение неароматических  $C_{6+}$ -углеводородов от ароматических  $C_{6+}$ -углеводородов, содержащихся в потоке продуктов гидрокрекинга, при помощи дистилляции.

Полезные эффекты способа настоящего изобретения достигаются с помощью стратегического подбора катализатора гидрокрекинга/гидрообессеривания в сочетании с условиями гидрокрекинга/гидрообессеривания. В связи с настоящим изобретением неожиданно было обнаружено, что при сочетании катализатора гидрокрекинга/гидрообессеривания, обладающего относительно сильной кислотной функцией (например, путём подбора катализатора, включающего цеолит с размером пор 5-8 Å и мольным отношением диоксида кремния ( $SiO_2$ ) к оксиду алюминия ( $Al_2O_3$ ), составляющим 5-200) и относительно высокой активностью в гидрировании (например, путём подбора катализатора, содержащего 0,1-1 мас.% металла, активного в гидрировании), с условиями осуществления способа, включающими в себя относительно высокую температуру процесса (например, с помощью подбора температуры в диапазоне 450-580°C), можно получать химически чистый продукт БТК и СНГ из смешанного исходного потока  $C_5$ - $C_{12}$ -углеводородов без предварительного обессеривания сырья, при этом уменьшается образование метана и снижается степень превращения бензола, содержащегося в исходном потоке, в другие углеводородные соединения, такие как нафтеновые соединения, толуол или ксилол.

Соответственно катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания содержит цеолит, имеющий размер пор 5-8 Å, мольное отношение диоксида кремния ( $SiO_2$ ) к оксиду алюминия ( $Al_2O_3$ ), равное 5-200, и 0,1-1 % масс. металла, активного в гидрировании (по отношению к общей массе катализатора), а условия гидрокрекинга/гидрообессеривания включают в себя температуру 450-580°C, давление 300-5000 кПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,1-10 ч<sup>-1</sup>.

Условия способа, в которых осуществляют гидрокрекинг/гидрообессеривание исходного потока, являются важным определяющим фактором для состава потока продуктов. Предпочтительно условия гидрокрекинга/гидрообессеривания включают в себя температуру 450-580°C, более предпочтительно 470-550°C. Более низкие температуры должны быть исключены, поскольку способствуют гидрированию ароматического цикла. Указанные условия находятся в разительном контрасте с раскрытием предшествующего уровня техники, в котором предпочтительной является относительно низкая температура процесса до 430°C. В случае если температура реакции является слишком высокой, выход газов СНГ (особенно пропана и бутана) падает, а выход метана возрастает. Поскольку активность катализатора может снижаться в течение всего срока службы катализатора, предпочтительно повышать температуру реактора постепенно в продолжение срока службы катализатора для сохранения степени превращения в реакции гидрокрекинга. Это означает, что оптимальная температура в начале рабочего цикла предпочтительно находится на нижнем уровне диапазона температур гидрокрекинга, но оптимальная температура реактора будет повышаться по мере дезактивации катализатора, так что в конце цикла (незадолго до замены или регенерации катализатора) предпочтительно подбирают температуру на верхнем уровне диапазона температур гидрокрекинга.

Предпочтительно, гидрокрекинг/гидрообессеривание исходного потока осуществляют при давлении 300-5000 кПа изб., более предпочтительно, при давлении 600-3000 кПа изб., особенно предпочтительно при давлении 1000-2000 кПа изб. и наиболее предпочтительно при давлении 1200-1600 кПа изб. Путём повышения давления в реакторе можно повышать степень превращения  $C_{5+}$ -неароматических соединений, но при этом также увеличивается выход метана и усиливается гидрирование ароматических циклов в циклогексановые соединения, которые могут подвергаться крекингу в компоненты СНГ. Это приводит к снижению выхода ароматических соединений по мере повышения давления и, поскольку некоторое количество циклогексана и его изомера метилциклопентана не подвергается гидрокрекингу в полной мере, оптимальное значение для чистоты получаемого в результате этого бензола достигается при давлении 1200-1600 кПа.

Предпочтительно гидрокрекинг/гидрообессеривание исходного потока осуществляют при массовой часовой скорости потока (WHSV), равной 0,1-10 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно при массовой часовой скорости потока 0,2-6 ч<sup>-1</sup> и наиболее предпочтительно при массовой часовой скорости потока 0,4-2 ч<sup>-1</sup>. Если скорость потока слишком высока, не все парафиновые компоненты, выкипающие вместе с БТК, подвергаются гидрокрекингу, поэтому невозможно достигать характеристик продукта БТК, соответствующих техническим условиям, посредством простой дистилляции продукта, выходящего из реактора. При слишком низкой скорости потока выход метана возрастает за счёт пропана и бутана. Путём подбора оп-

тимальной массовой часовой скорости потока неожиданно было обнаружено, что достигается достаточно полное взаимодействие соединений, кипящих вместе с бензолом, в целях получения кондиционного продукта БТК без необходимости в рециркуляции жидкости.

Соответственно, предпочтительные условия гидрокрекинга/гидрообессеривания включают в себя температуру 450-580°C, давление 300-5000 кПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,1-10 ч<sup>-1</sup>. Более предпочтительные условия гидрокрекинга/гидрообессеривания включают в себя температуру 470-550°C, давление 600-3000 кПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,2-6 ч<sup>-1</sup>. Особенно предпочтительные условия гидрокрекинга/гидрообессеривания включают в себя температуру 470-550°C, давление 1000-2000 кПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,4-2 ч<sup>-1</sup>.

Катализаторы, обладающие активностью в гидрокрекинге/гидрообессеривании ("катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания"), описаны на стр. 13-14 и 174 книги "Hydrocracking Science and Technology" (1996) Ed. Julius Scherzer, A.J. Gruia, Pub. Taylor and Francis. Реакции гидрокрекинга и гидрообессеривания протекают по бифункциональному механизму, требующему наличия относительно сильной кислотной функции, которая обеспечивает возможность осуществления крекинга и изомеризации и которая обуславливает разрыв связей сера-углерод, имеющихся в сероорганических соединениях, содержащихся в сырье, и металлической функции, которая обеспечивает возможность осуществления гидрирования олефинов и образования сероводорода. Многие катализаторы, применяемые для процесса гидрокрекинга/гидрообессеривания, формируют путём сочетания различных переходных металлов с твёрдым носителем, таким как оксид алюминия, диоксид кремния, алюмосиликат, оксид магния и цеолиты.

Катализаторы гидрокрекинга/гидрообессеривания, которые являются особенно подходящими для способа настоящего изобретения, содержат молекулярное сито, предпочтительно, цеолит с размером пор 5-8 Å.

Цеолиты представляют собой хорошо известные молекулярные сита, имеющие строго определённый размер пор. Употребляемый в настоящем документе термин "цеолит" или "алюмосиликатный цеолит" относится к алюмосиликатному молекулярному ситу. Общий обзор их характеристик представлен, например, в главе о молекулярных ситах энциклопедии Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 16, p 811-853; в атласе Atlas of Zeolite Framework Types, 5<sup>th</sup> edition, (Elsevier, 2001). Предпочтительно катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания содержит алюмосиликатный цеолит со средним размером пор или алюмосиликатный цеолит с большим размером пор. Подходящие цеолиты включают в себя ZSM-5, MCM-22, ZSM-11, цеолит бета, цеолит EU-1, цеолит Y, фожазит и морденит, но не ограничиваются ими. В области цеолитных катализаторов обычно употребляют термин "среднепористый цеолит". Соответственно, цеолит со средним размером пор представляет собой цеолит, имеющий размер пор около 5-6 Å. Подходящие цеолиты со средним размером пор представляют собой цеолиты с 10-членными циклами, т.е. пора образована циклом, состоящим из 10 тетраэдров SiO<sub>4</sub>. Подходящие цеолиты с большим размером пор имеют размер пор около 6-8 Å и представляют тип структуры, содержащей 12-членные циклы. Цеолиты с типом структуры, содержащей 8-членные циклы, называют цеолитами с малым размером пор. В упомянутом выше атласе Atlas of Zeolite Framework Types приведены различные цеолиты на основе структуры цикла. Наиболее предпочтительно цеолит представляет собой цеолит ZSM-5, который является хорошо известным цеолитом, имеющим структуру MFI.

Цеолит предпочтительно деалюминируют. Предпочтительно мольное отношение диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) к оксиду алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в цеолите ZSM-5 находится в диапазоне 5-200, более предпочтительно в диапазоне 10-100. Средства и способы получения деалюминированного цеолита хорошо известны в данной области техники и включают в себя метод кислотного выщелачивания, но не ограничиваются им; см., например, книгу Post-synthesis Modification I; Molecular Sieves, Volume 3; Eds. H. G. Karge, J. Weitkamp; Year (2002); Pages 204-255. В связи с настоящим изобретением было обнаружено, что использование деалюминированного цеолита, имеющего мольное отношение SiO<sub>2</sub> к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равное 10-200, улучшает показатели/стабильность катализатора. Средства и способы количественного определения мольного отношения SiO<sub>2</sub> к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> деалюминированного цеолита хорошо известны в данной области техники и включают в себя анализ методом ААС (атомный адсорбционный спектрометр) или ИСП (спектрометрия индуктивно связанной плазмы), но не ограничиваются ими.

Цеолит находится в водородной форме, т.е. имеет по меньшей мере часть исходных катионов, связанных с ним, замещенную водородом. Способы превращения алюмосиликатного цеолита в водородную форму хорошо известны в данной области техники. Первый способ включает в себя прямой ионный обмен с использованием кислоты. Второй способ включает в себя обмен оснований при использовании солей аммония с последующей прокалкой.

Кроме того, композиция катализатора содержит достаточное количество металла, активного в гидрировании, для обеспечения относительно высокой активности катализатора в гидрировании. Металлы, активные в гидрировании, хорошо известны в области нефтехимических катализаторов. Соответственно, предпочтительно, чтобы катализатор не содержал вторичных металлов, таких как олово, свинец или висмут, которые снижают активность металла в гидрировании. Предпочтительно катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания, применяемый в способе настоящего изобретения, соответственно, содержит меньше 0,01 части олова и меньше 0,02 частей свинца, а также меньше 0,01 части висмута (в расчёте на

100 мас.ч. всего катализатора), предпочтительно менее 0,005 частей олова и меньше 0,01 части свинца, а также меньше 0,005 частей висмута (в расчёте на 100 мас.ч. всего катализатора). Состав катализатора предпочтительно включает в себя 0,1-1 мас.% металла, активного в гидрировании, более предпочтительно 0,2-0,7 мас.% металла, активного в гидрировании. В связи с настоящим изобретением термин "мас.%", применительно к содержанию металла, включённого в состав катализатора, относится к мас.% (или "мас.%" ) упомянутого металла по отношению к массе всего катализатора, включая связующие катализатора, наполнители, разбавители и тому подобное. Предпочтительно металл, активный в гидрировании, представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из 10-й группы Периодической таблицы элементов. Предпочтительным элементом 10-й группы является платина. Соответственно катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания, применяемый в способе настоящего изобретения, включает цеолит, имеющий размер пор 5-8 Å, мольное отношение диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) к оксиду алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), составляющее 5-200, и 0,1-1 % масс. платины (по отношению к катализатору в целом).

Состав катализатора гидрокрекинга/гидрообессеривания может дополнительно включать в себя связующее. Предпочтительным связующим является оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Состав катализатора настоящего изобретения предпочтительно включает по меньшей мере 10 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 20 мас.% связующего и предпочтительно до 40 мас.% связующего. В одном из вариантов осуществления изобретения металл, активный в гидрировании, осаждён на связующее, которым предпочтительно является  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В одном из вариантов осуществления катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания содержит смесь ZSM-5 и оксида алюминия, модифицированного Pt ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), в которой массовое отношение ZSM-5 :  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет от 5:1 до 1:5, предпочтительно от 3:1 до 1:3, и наиболее предпочтительно от 2:1 до 1:2. В связи с настоящим изобретением неожиданно было обнаружено, что путём подбора катализатора гидрокрекинга/гидрообессеривания, включающего смесь ZSM-5 и оксида алюминия, модифицированного Pt, можно повышать содержание БТК в потоке продуктов гидрокрекинга, по сравнению с вариантом использования катализатора гидрокрекинга/гидрообессеривания, в котором платина осаждена на цеолите ZSM-5.

Сырьевой поток, используемый в способе настоящего изобретения, представляет собой смесь, содержащую  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -углеводороды, предпочтительно имеющую температуру кипения в диапазоне 30-195°C. Предпочтительно, чтобы исходный поток содержал в основном  $\text{C}_6$ - $\text{C}_8$ -углеводороды. Подходящие сырьевые потоки включают в себя бензин пиролиза, подвергнутый гидроочистке на первой стадии, прямую нефть, подвергнутый гидрокрекингу бензин, лёгкую нефть коксования и лёгкое масло коксовых печей, бензин установки крекинга в кипящем слое катализатора (FCC), риформат или их смеси, но не ограничиваются ими. Способ настоящего изобретения подходит конкретно для переработки углеводородного сырьевого потока с относительно высоким содержанием серы, такого как бензин пиролиза (пиробензин), прямая нефть, лёгкая нефть коксования и лёгкое масло коксовых печей, а также их смеси. Кроме того, предпочтительно, чтобы неароматические соединения, содержащиеся в углеводородном сырье, превращались в насыщенные (например, путём предварительного гидрирования) с целью уменьшения экзотермического эффекта внутри слоя катализатора, применяемого в настоящем способе.

Например, типичный состав бензина пиролиза, подвергнутого гидроочистке на первой стадии, может включать 10-15 мас.%  $\text{C}_5$ -олефинов, 2-4 мас.%  $\text{C}_5$ -парафинов и циклопарафинов, 3-6 мас.%  $\text{C}_6$ -олефинов, 1-3 мас.%  $\text{C}_6$ -парафинов и наftenов, 25-30 мас.% бензола, 15-20 мас.% толуола, 2-5 мас.% этилбензола, 3-6 мас.% ксилолов, 1-3 мас.% триметилбензолов, 4-8 мас.% дициклопентадиена и 10-15 мас.%  $\text{C}_9$ -ароматических соединений, алкилстиролов и инденов; см., например, таблицу E3.1 из книги Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, and Use of Solid Catalysts (1987) J. F. LePage. Однако в качестве исходного потока в способе настоящего изобретения предпочтительно можно использовать также углеводородные смеси, подвергнутые депентанизации и освобождённые от лёгкой начальной фракции, так что концентрации всех  $\text{C}_6$ - $\text{C}_9$ -углеводородных соединений являются относительно высокими по сравнению с типичными цифрами, приведёнными выше.

В одном из вариантов осуществления исходный углеводородный поток, используемый в способе настоящего изобретения, подвергают обработке таким образом, что он обогащается моноароматическими соединениями. Употребляемый в настоящем документе термин "моноароматическое соединение" относится к углеводородному соединению, имеющему только один ароматический цикл. Средства и способы, подходящие для обогащения по содержанию моноароматических соединений в смешанном углеводородном потоке, хорошо известны в данной области техники, это, например, процесс Maxene; см. Bhirud (2002) Proceedings of the DGMK-conference 115-122.

Исходный углеводородный поток, используемый в способе настоящего изобретения, может содержать до 300 мас.ч/млн серы (т.е. массы атомов серы, присутствующих в любом соединении, по отношению к общей массе сырья). Преимущество способа настоящего изобретения заключается в том, что отсутствует необходимость подвергать исходный углеводородный поток обработке для обессеривания перед осуществлением гидрокрекинга упомянутого исходного углеводородного потока. Предпочтительно сырьевой поток содержит 10-300 мас.ч/млн серы, при этом поток продуктов гидродеалкилирования содержит 0,1-5 мас.ч/млн серы. Методы определения содержания серы в потоке углеводородов хорошо

известны. Предпочтительно содержание серы определяют с использованием стандартного метода IP 490 standard; см. также стандартный метод ISO 20846:2011. Соответственно образцы помещают в печь пиролиза, где образец окисляется при высокой температуре в атмосфере кислорода. Вся сера в образце окисляется до  $\text{SO}_2$ .  $\text{SO}_2$  подвергают воздействию ультрафиолетового излучения, вызывающего его флуоресценцию. Излучение, испускаемое в результате флуоресценции, детектируется при помощи фотомножителя, и полученный в результате этого сигнал пропорционален содержанию серы в образце.

Стадию гидрокрекинга/гидрообессеривания осуществляют в присутствии избыточного количества водорода в реакционной смеси. Это означает, что в реакционной смеси, которую подвергают гидрокрекингу, присутствует количество водорода больше стехиометрического. Предпочтительно мольное отношение водорода к углеводородным соединениям (мольное отношение) в сырье реактора составляет от 1:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1 и наиболее предпочтительно от 1:1 до 2:1. В связи с настоящим изобретением неожиданно было обнаружено, что более высокая степень чистоты бензола в потоке продуктов может достигаться при выборе относительно низкого мольного отношения  $\text{H}_2/\text{HC}$ . В данном контексте термин "углеводородные соединения" подразумевает все углеводородные молекулы, присутствующие в сырье реактора, как например, бензол, толуол, гексан, циклогексан и т.д. Необходимо знать состав сырья для последующего вычисления средней молекулярной массы указанного потока, чтобы иметь возможность рассчитать надлежащую скорость сырья, имеющего в своём составе водород. Избыточное количество водорода в реакционной смеси подавляет образование кокса, которое, как полагают, приводит к дезактивации катализатора.

Поток продуктов гидрокрекинга подвергают разделению при помощи стандартных средств и способов, подходящих для отделения метана и непрореагировавшего водорода, содержащегося в потоке продуктов гидрокрекинга, в качестве первого отдельного потока, газа СНГ, содержащегося в потоке продуктов гидрокрекинга, в качестве второго отдельного потока и продукта БТК в качестве третьего отдельного потока. Предпочтительно, продукт БТК выделяют из потока продуктов гидрокрекинга посредством газо-жидкостного разделения или дистилляции. Один из неограничивающих примеров такого способа разделения включает в себя ряд ступеней дистилляции. На первой ступени дистилляции при умеренной температуре должна отделяться большая часть ароматических соединений (жидкий продукт) от водорода,  $\text{H}_2\text{S}$ , метана и компонентов СНГ. Газообразный поток, полученный в результате указанной дистилляции, далее охлаждают (примерно до  $-30^\circ\text{C}$ ) и снова подвергают дистилляции для отделения остающихся ароматических соединений и большей части пропана и бутана. Затем газообразный продукт (в основном водород,  $\text{H}_2\text{S}$ , метан и этан) дополнительно охлаждают (примерно до  $-100^\circ\text{C}$ ) для того, чтобы отделить этан и оставить водород,  $\text{H}_2\text{S}$  и метан в газообразном потоке, который будет возвращаться в реактор. Для регулирования концентраций  $\text{H}_2\text{S}$  и метана в сырье реактора пропорциональную часть рециркулирующего потока газа удаляют из системы в виде отдувки. Количество отдуваемого вещества зависит от концентраций метана и  $\text{H}_2\text{S}$  в рециркулирующем потоке, которые в свою очередь зависят от состава сырья. Отдуваемый поток будет иметь тот же состав, что и рециркулирующий поток. Поскольку отдувка будет содержать главным образом водород и метан, она подходит для использования в качестве топливного газа или ее можно подвергать дополнительной обработке (например, на установке адсорбции при переменном давлении) для раздельного извлечения потока водорода высокой чистоты и потока метан/ $\text{H}_2\text{S}$ , который можно использовать в качестве топливного газа.

Дополнительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу получения бензола из сырьевого потока, содержащего  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -углеводороды, при этом упомянутый способ включает в себя способ получения продукта БТК настоящего изобретения, дополнительно включающий стадию контактирования БТК (или только толуольной и ксилольной фракции упомянутого полученного продукта БТК) с водородом в условиях, подходящих для получения потока продуктов гидродеалкилирования, имеющего в своём составе бензол и топливный газ.

Ранее было описано, что бензол очень высокой степени чистоты можно получать гидродеалкилированием сырьевого потока, содержащего алифатические и ароматические углеводороды. Процессы гидродеалкилирования с целью получения бензола используют в промышленности, например, для превращения  $\text{C}_6$ - $\text{C}_9$ -фракции продуктов пиролиза, полученной на установках парового крекинга, в бензол; см., например, справочники Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts ed. Howard F. Rase (2000) CRC Press p.211-212 и Handbook of Petroleum Refining Processes ed. Robert A. Meyers (1986) McGraw-Hill p 2-3 - 2-7.

Большой недостаток традиционных процессов гидродеалкилирования заключается в том, что значительная часть углеводородного сырья понижается в категории до топливного газа, состоящего главным образом из метана. В связи с настоящим изобретением неожиданно было обнаружено, что количество топливного газа (метана), производимого в результате осуществления способа получения бензола настоящего изобретения, можно значительно уменьшать при использовании многостадийного способа, в котором сначала получают продукт БТК, а затем продукт БТК (либо толуол и ксилолы, выделенные из упомянутого продукта БТК) подвергают гидродеалкилированию.

В предшествующем уровне техники раскрыты способы гидродеалкилирования, в которых снижено образование метана. Такой способ описан в заявке WO 2008/015027, в которой предлагается способ гид-

родеалкилирования с использованием катализатора, состоящего из катализатора ZSM-5 с мольным отношением Si/Al, равным 5-100, платины и молибдена. В способе гидродеалкилирования согласно заявке WO 2008/015027 A1 условия способа выбраны таковыми, что образование метана уменьшается. Относительно мягкие условия гидродеалкилирования, которые требуются для подавления образования метана, имеют тот недостаток, что поток продуктов обогащен толуолом, который характеризуется намного более низкой рыночной стоимостью, чем бензол.

В заявке WO 2010/102712 A2 описан способ получения практически чистого бензола гидродеалкилированием, в котором неароматические углеводороды удаляют из потока, подаваемого в реактор гидродеалкилирования, посредством экстрактивной дистилляции. Недостаток указанного способа заключается в том, что получают гетерогенную смесь неароматических углеводородов, которая требует дополнительного разделения и/или обработки.

В способе получения бензола стадия (b) отделения может включать в себя ступень, на которой бензол, содержащийся в потоке продуктов гидрокрекинга, отделяют от толуола и ксилолов перед гидродеалкилированием. Преимущество данной стадии отделения заключается в том, что увеличивается мощность реактора гидродеалкилирования. Бензол можно отделить от промежуточного потока ароматических соединений при помощи традиционной дистилляции. Указанным способом бензол можно легко отделять от других ароматических соединений. Данный способ невозможно применять для извлечения бензола из сырьевого потока способа настоящего изобретения, содержащего  $C_{5+}$ -углеводороды, поскольку упомянутый исходный поток имеет в своём составе несколько соединений с температурами кипения, близкими к температуре кипения бензола. Указанные соединения почти полностью подвергаются взаимодействию в секции реактора таким образом, что их концентрации в потоке продуктов гидрокрекинга являются довольно низкими для обеспечения возможности получения достаточно чистого бензола при помощи дистилляции потока продуктов гидродеалкилирования.

Способы гидродеалкилирования углеводородных смесей, содержащих  $C_6$ - $C_9$ -ароматические углеводороды, хорошо известны в данной области техники и включают в себя термическое гидродеалкилирование и каталитическое гидродеалкилирование; смотрите, например, заявку WO 2010/102712 A2. Каталитическое гидродеалкилирование является предпочтительным в связи с настоящим изобретением, так как указанный способ гидродеалкилирования в целом имеет более высокую селективность по бензолу, чем термическое гидродеалкилирование. Предпочтительно используют каталитическое гидродеалкилирование, в котором катализатор гидродеалкилирования выбран из группы, состоящей из нанесённого оксиднохромового катализатора, нанесённого оксидномолибденового катализатора, платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия и оксида платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия.

Условия способа, применимые для гидродеалкилирования, также описанные в настоящем документе как "условия гидродеалкилирования", могут быть легко определены специалистом в данной области техники. Условия способа, используемые для термического гидродеалкилирования, описаны, например, в заявке DE 1668719 A1 и включают в себя температуру 600-800°C, давление 3-10 МПа изб. и время реакции 15-45 с. Описаны условия способа, используемые для предпочтительного каталитического гидродеалкилирования, и предпочтительно они включают в себя температуру 500-650°C, давление 3,5-7 МПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,5-2 ч<sup>-1</sup>; также см. справочник Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts ed. Howard F. Rase (2000), там же.

Поток продуктов гидродеалкилирования, как правило, разделяют на поток жидкости (содержащий бензол и другие ароматические соединения) и поток газа (содержащий водород,  $H_2S$ , метан и другие углеводороды с низкой температурой кипения) в результате сочетания охлаждения и дистилляции. Поток жидкости дополнительно можно разделять при помощи дистилляции на поток бензола, поток  $C_7$ - $C_9$ -ароматических соединений и поток тяжёлых ароматических соединений. Поток  $C_7$ - $C_9$ -ароматических соединений можно подавать обратно в секцию реактора в качестве рециркуляционного потока для повышения общей конверсии и выхода бензола. Поток тяжёлых ароматических продуктов, который содержит полиароматические соединения, такие как бифенил, предпочтительно не возвращают в реактор, но их можно отводить в виде отдельного потока продуктов. Поток газа содержит значительные количества водорода, его можно возвращать обратно в секцию реактора через компрессор рециркулирующего газа. Отдувку рециркулирующего газа можно использовать для регулирования концентраций метана и  $H_2S$  в сырье реактора.

Хотя данное изобретение было описано подробно в целях пояснения, следует понимать, что такое подробное описание приведено лишь только для указанной цели, и в него могут быть внесены изменения специалистами в данной области техники в пределах существа и объёма изобретения, описанных в формуле изобретения.

Далее следует отметить, что настоящее изобретение относится ко всем возможным сочетаниям признаков, описанных в настоящем документе, в частности, предпочтительными являются те сочетания признаков, которые представлены в формуле изобретения.

Следует отметить, что термин "содержащий/включающий в себя" не исключает присутствия других элементов. Однако следует понимать, что при описании продукта, содержащего определённые компоненты, также раскрыт продукт, состоящий из указанных компонентов. Аналогичным образом, следует



понимать и то, что в описании способа, включающего в себя определённые стадии, также раскрыт способ, состоящий из указанных стадий.

#### Режим(ы) осуществления изобретения

Далее настоящее изобретение будет пояснено следующими ниже неограничивающими примерами.

Пример 1. Приготовление катализатора гидрокрекинга/гидрообессеривания

Катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания приготавливали следующим образом.

Промышленно доступный цеолит типа MFI в водородной форме, имеющий мольное отношение Si к Al около 100:1, смешивали со связующим в виде оксида алюминия при массовом отношении цеолита к связующему около 9:1. Образовавшуюся в результате этого смесь формовали в сферические частицы диаметром приблизительно 1,6 мм для получения связанных частиц цеолита.

Были приобретены промышленно доступные частицы модифицированного платиной гамма-оксида алюминия (сферы диаметром около 1,6 мм), содержащие 0,75 мас.% платины. Частицы модифицированного платиной гамма-оксида алюминия имели общую площадь поверхности около 200 м<sup>2</sup>/г (измеренную стандартным методом БЭТ по адсорбции азота), объём пор приблизительно 0,7 см<sup>3</sup>/г и средний диаметр пор приблизительно 20 нм.

После этого связанные частицы цеолита и частицы модифицированного платиной гамма-оксида алюминия смешивали до образования однородной системы при массовом соотношении 1:1 для получения композиции катализатора гидрокрекинга/гидрообессеривания.

Пример 2. Гидрокрекинг/гидрообессеривание бензина пиролиза

Испытания в условиях реакции проводили с использованием 12-миллиметровой (внутренний диаметр) трубы реактора из нержавеющей стали, включающей слой катализатора, содержащий 4 г композиции катализатора гидрокрекинга/гидрообессеривания, приготовленной в примере 1. В начале эксперимента смешанный слой катализатора сушили (для удаления некоторого количества адсорбированной воды) *in situ* в испытательном реакторе при 140°C в потоке водорода (100 мл/мин при рабочем давлении от 40 до 60 фунт/кв. дюйм изб.) минимум в течение 2 ч. После этого поток водорода и давление поддерживали на достигнутом уровне, тогда как температуру реактора повышали до желаемой температуры испытания (обычно ~500°C) и выдерживали при данной температуре минимум в течение 2 ч до введения углеводородного сырья. Предполагается, что в продолжение указанных фаз кондиционирования любой оксид Pt, присутствующий в прокалённом катализаторе, восстанавливается до металлической Pt. Операции в реакторе выполняли при температуре 450-550°C, давлении 100-400 фунт/кв. дюйм изб. (690-2760 кПа) и массовой часовой скорости потока 2-4 ч<sup>-1</sup>. (Скорость WHSV определяется как часовая масса углеводородной жидкости, подаваемой в реактор / масса катализатора в реакторе.)

В каждом случае мольное отношение водорода к углеводородам в сырье реактора поддерживали на уровне значения около 4:1. Типичный состав бензина пиролиза, использованного для указанных испытаний, приведён в табл. 1, представленной в настоящем документе ниже:

Таблица 1

Компонент	% масс. (по данным ГХ)
Сумма C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> -алканов	16,54
C <sub>6</sub> -алканы	13,17
C <sub>7</sub> -алканы	3,25
C <sub>8</sub> -алканы	0,12
Сумма ароматических соединений	75,36
БТК	74,85
C <sub>9</sub> +ароматические соединения	0,51
Триметилбензол	0,03
Этилметилбензолы	0,21
C <sub>10</sub> +ароматические соединения	0,08
Второстепенные компоненты (неидентифицированные)	8,10

В продолжение испытаний поток продуктов из реактора (поток продуктов гидрокрекинга) анализировали при помощи подключённого к линии газового хроматографа (ГХ), снабжённого пламенно-ионизационным детектором и откалиброванного для обеспечения возможности идентификации и количественного определения углеводородных соединений. (Измерения проводили с использованием хроматографа Shimadzu GC-2014, оснащённого колонкой DB1 Column - длиной 60 м; с внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной плёнки 5,00 мкм. Условия метода анализа во время испытаний: - выдержка печи при температуре 50°C в течение 3 мин, скорость изменения температуры 5°C/мин при нагреве до 250°C, выдержка в течение 5 мин. Скорость потока газа-носителя гелия через колонку 3,37 мл/мин; общая скорость потока 107,4 мл/мин; отношение деления потока 30:1; линейная скорость 40,0 см/сек; давление на входе 25,8 фунт/кв. дюйм).

Составы потока продуктов гидрокрекинга для экспериментов, выполненных при каждом наборе рабочих условий, приведены в табл. 2, представленной в настоящем документе ниже.

Соответственно, было обнаружено, что исходный поток, содержащий очень сложную смесь C<sub>5</sub>+углеводородов, можно превращать в поток продуктов гидрокрекинга, включающий себе СНГ, промежуточный поток ароматических соединений и менее 5 мас.% метана, с использованием способа гидрокре-

кинга/гидрообессеривания настоящего изобретения.

Таблица 2

H <sub>2</sub> :HC (мольное отношение)	WHSV (ч <sup>-1</sup> )	Давление (кПа изб.)	Темп. (°C)	Бензол	Толуол	Сумма аромати- ческих соединений	ЭБ	CH <sub>4</sub>	Этан	Про- пан	Бута- ны	Сумма СНГ	Пен- тан	Гек- сан	МЦП	2- МП	3- МП	Цикло- гексан
4	3	2760 (400 фунт/ кв. дюйм изб.)	450	43,7	20,3	73,47	3,7	0,5	3,4	12	5,6	21	0,37	0,2	0,3	0,36	0,31	0,49
			500	45,4	22,1	74,12	1,6	1,6	6,7	12,4	3,6	2,7	0,1	0,0	0,1	0,04	0,03	0,19
			525	47,3	23,1	76,74	1,3	2,1	7,5	10,4	2,2	20,1	0,05	0,0	0,046	0,02	0,01	0,00
			550	46,9	23,7	76,48	0,9	3,8	7,8	10,5	0,8	19,1	0,01	0,0	0	0,00	0,00	0,01
4	3	2070 (300 фунт/ кв. дюйм изб.)	450	45,6	21	78,21	5	0,3	2,4	8,7	4,4	15,5	0,38	0,4	0,3	0,39	0,41	0,31
			500	47,6	22,3	77,88	2,1	0,9	5,2	10,2	3,6	19	0,15	0,0	0,1	0,09	0,08	0,07
			525	48,2	23,1	77,92	1,3	1,6	6,6	10	2,6	19,2	0,06	0,0	0,1	0,02	0,02	0,00
			550	47,9	24,1	78,46	1	2,6	8,5	8,5	1,4	18,4	0,02	0,0	0	0,00	0,00	0,00
4	3	1380 (200 фунт/ кв. дюйм изб.)	450	47,4	20,7	76,74	3	0,3	3	9,9	4,8	17,7	0,39	0,4	0,3	0,43	0,40	0,31
			500	49	21,5	77,1	1,6	0,8	5,3	10,8	3,5	19,6	0,16	0,1	0,1	0,10	0,11	0,10
			525	48,8	22,7	77,88	1,1	1,2	6,8	10,1	2,6	19,5	0,08	0,01	0,077	0,04	0,04	0,01
			550	49	23,2	77,84	0,7	2,1	8,4	9,2	1,7	19,3	0,02	0,007	0,03	0,01	0,01	0,00
4	3	690 (100 фунт/ кв. дюйм изб.)	450	47,1	20,3	78,3	4,4	0,2	2,3	7,7	3,2	13,2	0,36	1	0,6	0,48	0,52	0,67
			500	49,1	21,5	77,89	1,7	0,5	5,1	9,6	3,1	17,8	0,19	0,3	0,2	0,20	0,19	0,18
			550	49,9	22,8	78,14	0,5	1,4	7,9	9,2	1,9	19	0,04	0	0	0,02	0,02	0,01
			47,7	21,1	78,17	2,7	0,6	4,3	9,5	3,5	17,3	0,21	0,0	0,2	0,20	0,20	0,21	
4	4	1380 (200 фунт/ кв. дюйм изб.)	500	48,7	22,7	77,71	1,2	0,9	5,8	10,6	3,3	19,7	0,11	0,0	0,1	0,07	0,06	0,01

"Сумма ароматических соединений" включает в себя этилбензол, а также ксилолы, C<sub>9</sub>-ароматические соединения и C<sub>10</sub>-ароматические соединения, обнаруженные в продуктах из реактора. "ЭБ" обозначает этилбензол, "МЦП" обозначает метилциклопентан, "2-МП" обозначает 2-метилпентан и "3-МП" обозначает 3-метилпентан.

Пример 3. Влияние мольного отношения H<sub>2</sub>/углеводород на степень чистоты бензола

Испытания в условиях реакции проводили с использованием того же катализатора и той же экспериментальной установки, что и описанные в примере 2. Процесс гидрокрекинга/гидрообессеривания осуществляли при температуре 495°C, давлении около 1380 кПа изб. (200 фунт/кв. дюйм изб.) и скорости WHSV, равной 1 ч<sup>-1</sup> (в расчёте на массу жидкого сырья), в продолжение эксперимента с использованием полученного на заводе бензина пиролиза с составом, приведённым в табл. 3 ниже.

Таблица 3

Компонент	% масс. (по данным ГХ)
Сумма C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> -алканов	13,14
C <sub>6</sub> -алканы	12,25
C <sub>7</sub> -алканы	0,81
C <sub>8</sub> -алканы	0,08
Сумма ароматических соединений	72,89
БТК	71,78
C <sub>9</sub> -ароматические соединения	0,98
Триметилбензол	0,07
Этилметилбензолы	0,48
C <sub>10</sub> -ароматические соединения	0,13
Второстепенные (неидентифицированные) компоненты	13,97

Соответственно, было обнаружено, что наиболее высокая степень чистоты бензола в потоке продуктов может достигаться при выборе относительно низкого мольного отношения H<sub>2</sub>/HC; смотрите табл. 4.

Таблица 4

Мольное отношение H <sub>2</sub> :HC	2-МП	3-МП	Гексан	МЦП	Цикло- гексан	Сумма совместно кипящих веществ	Бензол	Чистота бензола (% масс.)
4:1	0,006	0,004	0,004	0,038	0,024	0,076	42,26	99,82
3:1	0,004	0,002	0,002	0,019	0,01	0,037	41,77	99,91
2:1	0,002	0,001	0,001	0,006	0,003	0,022	40,03	99,94
1,5:1	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,007	38,28	99,98

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения продукта бензол-толуол-ксилол (БТК), включающий стадии, на которых:

(а) в присутствии водорода подвергают контактированию сырьевой поток, содержащий C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-углеводороды, с катализатором гидрокрекинга/гидрообессеривания, находящимся в водородной форме и включающим 0,1-1 мас.% металла, активного в гидрировании, по отношению к общей массе катализатора, и цеолит, имеющий размер пор 5-8 Å и мольное отношение диоксида кремния SiO<sub>2</sub> к оксиду алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляющее 5-200, в условиях, включающих температуру 450-580°C, давление 300-5000 кПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,1-10 ч<sup>-1</sup>, для получения потока продуктов гидрокрекинга, содержащего продукт БТК; и

(b) отделяют продукт БТК от потока продуктов гидрокрекинга.

2. Способ по п.1, в котором поток продуктов гидрокрекинга дополнительно содержит менее 5 мас.% метана.

3. Способ по п.1 или 2, в котором поток продуктов гидрокрекинга дополнительно содержит менее 1 мас.% неароматических C<sub>6</sub>+ углеводородов, предпочтительно менее 0,5 мас.% неароматических C<sub>6</sub>+.

углеводородов.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором условия гидрокрекинга/гидрообессеривания включают температуру 470-550°C, давление 600-3000 кПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,2-6 ч<sup>-1</sup>.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором металл, активный в гидрировании, представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из 10-й группы Периодической таблицы элементов.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором цеолит представляет собой цеолит ZSM-5.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором металл, активный в гидрировании, представляет собой платину.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором катализатор гидрокрекинга/гидрообессеривания включает смесь цеолита ZSM-5 и оксида алюминия, модифицированного Pt, (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), при этом массовое отношение ZSM-5:Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет от 5:1 до 1:5.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором сырьевой поток дополнительно содержит 10-300 мас.ч/млн серы, а поток продуктов гидрокрекинга содержит менее 5 мас.ч/млн серы.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором мольное отношение водорода к углеводородным соединениям (мольное отношение H<sub>2</sub>/HC) в сырье реактора составляет по меньшей мере от 1:1 до 4:1.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором сырьевой поток содержит бензин пиролиза, прямогонную нефть, лёгкую нефть коксования и лёгкое масло коксовых печей или их смеси.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором продукт БТК отделяют от потока продуктов гидрокрекинга с помощью газожидкостного разделения или дистилляции.

13. Способ по любому из пп.1-12, дополнительно включающий в себя стадию контактирования упомянутого продукта БТК с водородом в условиях, подходящих для получения потока продуктов гидродеалкилирования, содержащего бензол и топливный газ.

14. Способ по п.13, в котором гидродеалкилирование осуществляют в отсутствие катализатора гидродеалкилирования в условиях гидродеалкилирования, включающих температуру 600-800°C, давление 3-10 МПа изб. и продолжительность реакции 15-45 с; или в котором гидродеалкилирование осуществляют в присутствии катализатора гидродеалкилирования, выбранного из группы, состоящей из нанесённого оксиднохромового катализатора, нанесённого оксидномолибденового катализатора, платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия и оксида платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия, в условиях гидродеалкилирования, включающих температуру 500-650°C, давление 3,5-7 МПа изб. и массовую часовую скорость потока 0,5-2 ч<sup>-1</sup>.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2

---