

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041286**(13) **B9**

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

(15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в описании: стр.3

(51) Int. Cl. **C10G 47/18** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01)

(48) Дата публикации исправления
2022.11.07, Бюллетень №11'2022

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.04

(21) Номер заявки
201990982

(22) Дата подачи заявки
2017.10.17

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БТК ИЗ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ C5-C12

(31) 16194126.5

(32) 2016.10.17

(33) EP

(43) 2019.10.31

(86) PCT/IB2017/056442

(87) WO 2018/073743 2018.04.26

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)

(56) EP-A1-3176243
WO-A1-2016177749
US-A1-2004082461
US-A1-2014039233
US-A1-2007112237

(72) Изобретатель:
Гош Ашим Кума, Ханмамедова Алла,
Стивенсон Скотт А. (US)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения катализатора гидрокрекинга, включающий (i) получение формованной массы, содержащей цеолит и связующее, причем формованную массу получают путем придания формы, прокаливания и охлаждения, где цеолит представляет собой ZSM-5, имеющий молярное отношение диоксида кремния (SiO₂) к оксиду алюминия (Al₂O₃) равное 25-75; (ii) необязательно сушку формованной массы при температуре 100-300°C в течение периода по меньшей мере 1 ч; (iii) осаждение гидрирующего металла на формованную массу путем пропитки в течение периода по большей мере 2 ч таким образом, чтобы количество гидрирующего металла составляло 0,010-0,30 мас.% в расчете на весь катализатор; (iv) необязательно промывку водой формованной массы с осажденным металлом и (v) термообработку формованной массы с осажденным металлом на воздухе при температуре 250-300°C в течение периода 1-5 ч; где катализатор суммарно содержит меньше чем 0,05 мас.% натрия и цезия.

B9**041286****041286****B9**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу получения катализатора гидрокрекинга. Кроме того, изобретение относится к способу получения смеси бензола, толуола и ксилолов (БТК) из смешанного сырья, содержащего углеводороды C_5 - C_{12} , путем контактирования указанного сырья с упомянутым катализатором в присутствии водорода.

Уровень техники

Ранее в документах WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488 A1 было описано, что соединения ароматических углеводородов и СНГ (сжиженный нефтяной газ; смесь углеводородов C_2 , C_3 и C_4) могут быть получены из смешанного углеводородного сырья, имеющего диапазон кипения 30-250°C. Следовательно, углеводородное сырье, имеющее диапазон кипения 30-250°C, и водород вводятся в реакционную зону, в которой указанное углеводородное сырье превращается в присутствии катализатора в соединения ароматических углеводородов, преимущественно БТК, путем гидродеалкилирования и/или трансалкилирования, и в соединения неароматических углеводородов, преимущественно СНГ, за счет гидрокрекинга, причем соединения ароматических углеводородов и СНГ, выделяются соответственно путем газожидкостного разделения и дистилляции. В способах согласно WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488 получается поток продукта, содержащий относительно большое количество неароматических углеводородов, которые кипят в диапазоне БТК, делая невозможным получение химически чистых БТК без использования методов экстракции растворителем, и относительно большое количество топливного газа за счет полученного СНГ.

В документе US 2009/0272672 раскрыт способ каталитического гидродеалкилирования C_8 - C_{13} алкилароматических соединений, смешанных с C_4 - C_{10} алифатическими и циклоалифатическими продуктами, которые подвергаются ароматизации и последующему гидродеалкилированию. В этом способе углеводороды обрабатывают цеолитом ZSM-5, имеющим молярное отношение SiO_2/Al_2O_3 равное 5-100, который модифицирован с помощью пары платина-молибден, при температуре от 400 до 650°C, давлении от 2 до 4 МПа и молярном отношении H_2 /сырье в диапазоне от 3 до 6.

В документе US 2006/0287564 описан способ увеличения выхода продукта, бензола, из смеси углеводородов, который включает разделение углеводородного сырья на углеводородный поток C_6 или ниже и углеводородный поток C_7 или выше. Углеводородный поток C_6 или ниже разделяется на поток неароматических углеводородов и поток ароматических углеводородов с помощью процесса экстракции растворителем.

Углеводородный поток C_7 или выше подвергается взаимодействию в присутствии катализатора, содержащего платину/олово или платину/свинец.

В документе US 3957621 описан способ обработки тяжелого продукта реформинга, из которого, в основном, удалены бензол и более легкие компоненты. Удаленный поток включает большую часть бензола в загрузке и может включать значительную долю толуола.

В документе WO 2013/182534 раскрыт способ получения БТК из C_5 - C_{12} смеси углеводородов с использованием катализатора гидрокрекинга/гидрообессеривания. Согласно документу WO 2013/182534, в этом процессе образуется смесь, практически не содержащая примесей, кипящих вместе с БТК, таким образом, легко могут быть получены химически чистые компоненты БТК.

Хотя в документе WO 2013/182534 выгодно получают химически чистые компоненты БТК, существует спрос на способ, в котором получается поток продукта, имеющий состав, содержащий повышенное количество желательных компонентов, таких как БТК и СНГ и меньшее количество компонентов, таких как метан.

В документе US 2004/082461 раскрыт способ пропитки металлом VIII группы экструдата молекулярного сита и связующего, в котором связующее содержит тугоплавкий оксидный материал связующего с низкой кислотностью, в котором практически отсутствует оксид алюминия, путем а) контактирования экструдата молекулярного сита и связующего с водным раствором нитратной соли соответствующего металла VIII группы, имеющим pH ниже 8, в котором молярное отношение между катионами металла VIII группы в растворе и числом центров сорбции, присутствующих в экструдате, равно или больше чем 1, и б) сушки экструдата молекулярного сита и связующего, полученного на стадии а).

В документе US 2014/0316179 раскрыт способ получения катализатора ароматизации углеводородов. Способ получения формованного катализатора может включать: смешивание непрокаленного цеолита Ge-ZSM-5 и связующего с образованием смеси; формование смеси в формованный цеолит; прокаливание формованного цеолита с образованием формованного цеолита, содержащего до 0,1 мас.% остаточного углерода или меньше; ионный обмен формованного цеолита с цезием, чтобы подавить кислотность цеолита; осаждение платины на формованный цеолит; и нагревание формованного цеолита, чтобы получить окончательно катализатор; в котором окончательный катализатор содержит от 4,0 до 4,8 мас.% цезия и от 0,4 до 1,5 мас.% платины.

В документе US 2014/039233 описана композиция катализатора, подходящего для превращения алканов, имеющих от 3 до 12 атомов углерода в молекуле, в ароматические углеводороды, причем композиция катализатора содержит: MN/MA/Ga-цеолит, где MN означает один или несколько благородных металлов и MA означает один или несколько щелочных металлов и/или щелочноземельных металлов.

Цеолит MN/MA/Ga представляет собой цеолит, содержащий: 0,01-10 масс.% MN в расчете на весь MN/MA/Ga-цеолит; 0,01-10 масс.% MA в расчете на весь MN/MA/Ga-цеолит; и 0,01-10 масс.% Ga в расчете на весь MN/MA/Ga-цеолит.

В неопубликованной, находящейся одновременно на рассмотрении заявке РСТ/ЕР 2016/069554, описан способ получения БТК с использованием катализатора гидрокрекинга, в котором катализатор гидрокрекинга содержит формованную массу, содержащую цеолит и связующее и гидрирующий металл, осажденный на формованную массу, причем гидрирующий металл составляет 0,010-0,30 мас.% в расчете на весь катализатор, и где цеолит представляет собой ZSM-5, имеющий молярное отношение диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3) 25-75. В этой заявке показано, что такой катализатор, содержащий ZSM-5, имеющий молярное отношение диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3) 25-75, обеспечивает поток продукта гидрокрекинга, содержащий небольшую долю метана и практически без примесей, кипящих вместе с БТК, при достаточно высоком значении массовой скорости потока.

Приготовление катализатора гидрокрекинга может включать множество стадий: получение формованной массы, содержащей цеолит и связующее, прокаливание образовавшейся формованной массы, дополнительная сушка формованной массы, осаждение гидрирующего металла на формованную массу, промывка или полоскание формованной массы с осажденным гидрирующим металлом, и термообработка катализатора.

Было бы желательно получать катализатор гидрокрекинга с желательной активностью эффективным способом с экономией времени, энергии и материалов на одной или нескольких из указанных стадий.

Краткое изложение сущности изобретения

Целью настоящего изобретения является разработка способа получения катализатора гидрокрекинга и способа превращения потока углеводородного сырья $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ в поток продукта, содержащий БТК, в котором удовлетворены указанные выше, и/или другие, потребности.

Следовательно, в настоящем изобретении разработан способ получения катализатора гидрокрекинга, включающий:

- (i) получение формованной массы, содержащей цеолит и связующее, причем формованную массу получают путем придания формы, прокаливания и охлаждения, где цеолит представляет собой ZSM-5, имеющий молярное отношение диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3) равное 25-75,
- (ii) необязательно сушку формованной массы при температуре 100-300°C в течение по меньшей мере 1 ч,
- (iii) осаждение гидрирующего металла на формованную массу путем пропитки в течение самое большее 2 час, таким образом, чтобы количество гидрирующего металла составляло 0,010-0,30 мас.% в расчете на весь катализатор,
- (iv) необязательно промывку водой формованной массы с осажденным металлом и
- (v) термообработку формованной массы с осажденным металлом на воздухе при температуре 250-300°C в течение периода 1-5 ч.

Кроме того, в настоящем изобретении разработан способ получения БТК, который включает получение катализатора гидрокрекинга по способу согласно изобретению и дополнительные стадии:

- (a) получение сырьевого потока гидрокрекинга, содержащего $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ углеводороды,
- (b) контактирование сырьевого потока гидрокрекинга в присутствии водорода с катализатором гидрокрекинга в условиях процесса, включающих температуру 425-580°C, избыточное давление 300-5000 кПа и массовую скорость потока 3-30 ч⁻¹, с образованием потока продукта гидрокрекинга, содержащего БТК и
- (c) выделение БТК из потока продукта гидрокрекинга.

Катализатор гидрокрекинга, полученный по способу согласно изобретению, который применяется в способе получения БТК согласно изобретению, включает в себя формованную массу, содержащую цеолит, связующее, и гидрирующий металл, осажденный на формованную массу, причем количество гидрирующего металла составляет 0,010-0,30 мас.% в расчете на весь катализатор, и цеолит представляет собой ZSM-5, имеющий молярное отношение диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3), равное 25-75. Цеолит в формованном катализаторе находится в водородной форме.

Неожиданно авторы изобретения обнаружили, что может быть получен катализатор с высокой эффективностью, имеющий молярное отношение диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3) 25-75, в весьма эффективном режиме, с исключением или сокращением продолжительности некоторых стадий, которые обычно считались необходимыми для получения катализаторов.

В уровне техники считали, что необходимо подвергать формованную массу, содержащую цеолит и связующее, предварительной сушке, до осаждения гидрирующего катализатора. Было установлено, что указанная предварительная сушка является необязательной для формованной массы согласно изобретению, чтобы получить желательные характеристики катализатора.

Формованную массу подвергают пропитке для осаждения гидрирующего металла на формованную массу. Неожиданно было обнаружено, что продолжительность пропитки может быть значительно сокращена, например, до периода не более, чем 2 ч, чтобы обеспечить желательные характеристики ката-

лизатора. Обычно продолжительность пропитки в традиционных процессах при температуре приблизительно 60°C составляла 24 ч.

Кроме того, было обнаружено, что стадия промывки или полоскания водой металла, осажденного на формованную массу, может быть исключена. Термины "промывка" и "полоскание" используются здесь попеременно. В традиционных процессах для промывки или полоскания требуется большое количество дистиллированной воды и, таким образом, исключение указанной стадии снижает затраты.

Полученный таким образом продукт в последующем прокаливает, также в течение короткого периода времени, то есть, самое большее 5 ч. Обычно продолжительность прокаливания в традиционных процессах составляла 20-24 ч.

Таким образом, в способе согласно изобретению катализатор получается в течение весьма короткого периода времени по сравнению со способом, известным из уровня техники, и при этом получается катализатор с желательными характеристиками.

Подробное описание изобретения

Способ согласно изобретению, с использованием полученного таким образом катализатора, приводит к получению потока продукта гидрокрекинга, содержащего малую долю метана и практически без примесей, кипящих вместе с БТК, при достаточно высоком значении массовой скорости потока. Малая доля метана означает, что в потоке продукта гидрокрекинга присутствуют более ценные компоненты, такие как C_2 - C_4 углеводороды и БТК. Отсутствие в потоке продукта примесей, кипящих вместе с БТК, позволяет получить химически чистый БТК путем простой дистилляции потока продукта. Это может быть осуществлено при относительно высоком значении массовой скорости потока, что означает возможность получения желательных продуктов с высокой скоростью, поэтому требуется небольшой объем реактора, что приводит к снижению капитальных затрат (CAPEX).

Используемый в изобретении термин " C_n углеводороды", где "n" является положительным целым числом, используется для обозначения всех углеводородов, имеющих n атомов углерода. Кроме того, термин " C_{n+} углеводороды" используется для обозначения всех молекул углеводородов, имеющих n или больше атомов углерода.

Следовательно, термин " C_{5+} углеводороды" используется для обозначения смеси углеводородов, имеющих 5 или больше атомов углерода.

Стадия а).

В соответствии со стадией а) способа согласно изобретению получается сырьевой поток гидрокрекинга содержащий C_5 - C_{12} углеводороды.

Сырьевой поток гидрокрекинга

Применяемый в способе настоящего изобретения сырьевой поток гидрокрекинга представляет собой смесь, содержащую C_5 - C_{12} углеводороды, предпочтительно имеющий температуру кипения в диапазоне 30-195°C. Предпочтительно, сырьевой поток гидрокрекинга, главным образом, содержит C_6 - C_8 углеводороды.

Сырьевой поток гидрокрекинга может быть обеспечен путем получения потока свежего сырья и необязательно смешивание этого потока с другим потоком, таким как поток, рециркулирующий из потока продукта гидрокрекинга, например, толуол, если это желательно. Это смешивание с другим потоком является необязательным. Если смешивание, например, с рециркулирующим потоком не происходит, то сырьевой поток гидрокрекинга является таким же, как поток свежего сырья. Подходящие примеры потока свежего сырья включают (без ограничения) пиролизный бензин первой стадии или многостадийной гидроочистки, прямогонную нефть, бензин гидрокрекинга, нефть легкого коксования и легкий газойль коксовой печи, бензин флюидного каталитически крекинга (ФКК), продукт реформинга или их смеси, которые необязательно подвергают обработке, такой как гидрирование, обогащение моноароматических соединений и/или удаление пентанов.

Например, типичная композиция первой стадии гидроочистки пиролизного бензина может содержать: 10-15 мас.% C_5 олефинов, 2-4 мас.% C_5 парафинов и циклопарафинов, 3-6 мас.% C_6 олефинов, 1-3 мас.% C_6 парафинов и нафтен, 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.% ароматических углеводородов C_{9+} , алкилстиролов и инденов; например, см. табл. E3.1 из книги Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, и Use of Solid Catalysts (Прикладной гетерогенный катализ: Разработка, производство и применение твердых катализаторов) (1987) J. F. Le Page.

Предпочтительно, чтобы неароматические соединения, входящие в состав сырьевого потока гидрокрекинга, были насыщенными (например, путем предварительного гидрирования), с целью снижения экзотермического эффекта в слое, содержащем катализатор гидрокрекинга, используемый в способе изобретения. Поэтому, предпочтительно, поток свежего сырья является потоком, который уже прогидрирован. Выгодно, чтобы при гидрировании также происходило гидрообессеривание. Это обеспечивает то преимущество, что полученный поток свежего сырья имеет низкое содержание серы. Низкое содержание серы в потоке свежего сырья является выгодным, поскольку нет необходимости, чтобы катализатор гидрокрекинга, применяемый согласно изобретению обладал характеристикой гидрообессеривания.

Поток свежего сырья или сырьевой поток гидрокрекинга, применяемый в способе настоящего изо-

бретения, может содержать вплоть до 300 м.д. по массе серы (то есть, масса атомов серы, находящихся в любых соединениях, отнесенная к массе сырья).

В некоторых вариантах осуществления поток свежего сырья, применяемый в способе настоящего изобретения, представляет собой поток, который обработан с целью обогащения моноароматическими соединениями. Используемый в изобретении термин "моноароматическое соединение" относится к углеводородному соединению, имеющему только одно ароматическое кольцо. Средства и способы, подходящие для увеличения содержания моноароматических соединений в смешанном углеводородном потоке, хорошо известны из уровня техники, например, процесс Maxene; смотрите Bhirud (2002) Proceedings of the DGMK-conference 115-122 (Труды конференции).

В некоторых вариантах осуществления из потока свежего сырья, применяемого в способе настоящего изобретения, удалены пентаны. Предпочтительно поток свежего сырья содержит самое большее 5 мас.% C_5 углеводородов, более предпочтительно самое большее 4 мас.%, самое большее 3 мас.%, самое большее 2 мас.%, или самое большее 1 мас.% C_5 углеводородов.

Предпочтительно, сырьевой поток гидрокрекинга получают в процессе, который не включает в себя стадию удаления бензола или удаления C_6 углеводородов. Это означает, что преднамеренное удаление бензола не проводится при получении сырьевого потока гидрокрекинга или потока свежего сырья. Согласно настоящему изобретению, кипящие вместе с бензолом примеси, присутствующие в сырьевом потоке гидрокрекинга, выгодно превращаются в полезный СНГ.

Предпочтительно, сырьевой поток гидрокрекинга может содержать по меньшей мере 10 мас.% бензола, например, по меньшей мере 20 мас.% бензола, по меньшей мере 30 мас.% бензола, или по меньшей мере 40 мас.% бензола, и/или самое большее 90 мас.% бензола, например, самое большее 80 мас.%, самое большее 70 мас.%, самое большее 60 мас.% или самое большее 50 мас.% бензола.

Предпочтительно, поток свежего сырья может содержать по меньшей мере 10 мас.% бензола, например, по меньшей мере 20 мас.% бензола, по меньшей мере 30 мас.% бензола или по меньшей мере 40 мас.% бензола, и/или самое большее 90 мас.% бензола, например, самое большее 80 мас.%, самое большее 70 мас.%, самое большее 60 мас.% или самое большее 50 мас.% бензола.

Стадия b).

Согласно стадии b) способа по изобретению, сырьевой поток гидрокрекинга контактирует в присутствии водорода, в реакторе гидрокрекинга с катализатором гидрокрекинга, полученным по способу изобретения.

Продукт, полученный на стадии гидрокрекинга способа настоящего изобретения, (поток продукта гидрокрекинга) содержит СНГ, БТК и метан.

Термин "СНГ", используемый в изобретении, относится к общепринятому сокращению термина "сжиженный нефтяной газ". Обычно СНГ состоит из смеси C_2 - C_4 углеводородов, то есть, смеси C_2 , C_3 , и C_4 углеводородов.

Термин "БТК", используемый в изобретении, является хорошо известным из уровня техники, и относится к смеси бензола, толуола и ксилолов.

Используемый в изобретении термин "химически чистый БТК" относится к смеси углеводородов, содержащей меньше, чем 5 мас.% углеводородов, отличающихся от бензола, толуола и ксилолов, предпочтительно меньше, чем 4 мас.% углеводородов, отличающихся от бензола, толуола и ксилолов, более предпочтительно меньше, чем 3 мас.% углеводородов, отличающихся от бензола, толуола и ксилолов, и наиболее предпочтительно меньше, чем 2,5 мас.% углеводородов, отличающихся от бензола, толуола и ксилолов.

Кроме того, "химически чистый БТК", полученный по способу настоящего изобретения, содержит меньше, чем 1 мас.% неароматических C_{6+} углеводородов, предпочтительно меньше, чем 0,7 мас.% неароматических C_{6+} углеводородов, более предпочтительно меньше, чем 0,5 мас.% неароматических C_{6+} углеводородов и наиболее предпочтительно меньше, чем 0,2 мас.% неароматических C_{6+} углеводородов. Наиболее значимыми примесями являются неароматические соединения, которые имеют диапазон кипения, близкий к температуре кипения бензола, включающие (но без ограничения указанным) циклогексан, метилциклопентан, н-гексан, 2-метилпентан и 3-метилпентан. Наиболее значимыми неароматическими соединениями, которые имеют диапазон кипения, близкий к температуре кипения толуола, включают 2,4-диметилпентан, 3,3-диметилпентан и 2,2-диметилпентан.

Следовательно, поток продукта гидрокрекинга практически не содержит неароматические C_{6+} углеводороды. Используемое в изобретении выражение "поток продукта гидрокрекинга практически не содержит неароматические C_{6+} углеводороды" означает, что указанный поток продукта гидрокрекинга содержит меньше, чем 1 мас.% неароматических C_{6+} углеводородов, предпочтительно меньше, чем 0,7 мас.% неароматических C_{6+} углеводородов, более предпочтительно меньше, чем 0,5 мас.% неароматических C_{6+} углеводородов и наиболее предпочтительно меньше, чем 0,2 мас.% неароматических C_{6+} углеводородов.

Термин "ароматический углеводород" очень хорошо известен из уровня техники. Соответственно, термин "ароматический углеводород" относится к циклически сопряженным углеводородам, имеющим стабильность (благодаря делокализации), которая значительно больше, чем стабильность гипотетической

локализованной структуры (например, структуры Кекуле). Наиболее общим методом определения ароматичности данного углеводорода является исследование диатропичности в спектре ^1H ЯМР, например, наличие химических сдвигов в диапазоне от 7,2 до 7,3 м.д. для протонов бензольного кольца.

Поток продукта гидрокрекинга, полученный в способе настоящего изобретения, предпочтительно содержит меньше, чем 5 мас.% метана. Предпочтительно, поток продукта гидрокрекинга, полученный в способе настоящего изобретения, содержит меньше, чем 4 мас.% метана, более предпочтительно меньше, чем 3 мас.% метана, еще более предпочтительно меньше, чем 2 мас.% метана, еще более предпочтительно меньше, чем 1,5 мас.% метана, еще более предпочтительно меньше, чем 1,4 мас.% метана, еще более предпочтительно меньше, чем 1,3 мас.% метана, еще более предпочтительно меньше, чем 1,2 мас.% метана, еще более предпочтительно меньше, чем 1,1 мас.% метана, и наиболее предпочтительно меньше, чем 1 мас.% метана.

Предпочтительно, поток продукта гидрокрекинга, кроме того, практически не содержит C_5 углеводороды. Используемое в изобретении выражение "поток продукта гидрокрекинга практически не содержит C_5 углеводороды" означает, что поток продукта гидрокрекинга содержит меньше, чем 1 мас.% C_5 углеводородов, предпочтительно меньше, чем 0,7 мас.% C_5 углеводородов, более предпочтительно меньше, чем 0,6 мас.% C_5 углеводородов и наиболее предпочтительно меньше, чем 0,5 мас.% C_5 углеводородов.

Главное преимущество способа настоящего изобретения состоит в том, что поток продукта гидрокрекинга практически не содержит неароматические C_{6+} углеводороды, так как эти углеводороды обычно имеют диапазон кипения, близкий к температуре кипения C_{6+} ароматических углеводородов. Поэтому возможны затруднения при отделении неароматических C_{6+} углеводородов от ароматических C_{6+} углеводородов, содержащихся в потоке продукта гидрокрекинга, путем дистилляции.

Условия процесса

Условия процесса, в которых проводится гидрокрекинг сырьевого потока, являются фактором, определяющим состав потока продукта гидрокрекинга.

Обычно, при слишком большой объемной скорости, не все примеси, кипящие вместе с БТК подвергаются гидрокрекингу, поэтому нельзя получить химически чистый БТК путем простой дистилляции потока продукта. Однако при слишком низкой объемной скорости возрастает выход метана за счет пропана и бутана. Кроме того, при повышенной объемной скорости требуется реактор меньшего объема и, таким образом, снижаются капитальные затраты. Поэтому выгодно осуществлять способ изобретения при повышенной объемной скорости, при которой практически все примеси, кипящие вместе с БТК подвергаются гидрокрекингу.

Установлено, что стадия гидрокрекинга (b) может быть выгодно осуществлена при высокой объемной скорости подачи, и в то же время обеспечивается гидрокрекинг практически всех примесей, кипящих вместе с БТК, благодаря высокой активности катализатора. Не углубляясь в теорию, авторы изобретения считают, что в катализаторе, применяемом в способе изобретения, гидрирующий металл и цеолит находятся в непосредственной близости друг к другу, что означает более короткий путь диффузии между этими двумя центрами. Это обеспечивает гидрокрекинг примесей, кипящих вместе с БТК, при высокой объемной скорости подачи.

Соответственно, в некоторых предпочтительных вариантах осуществления, стадию (b) проводят при массовой скорости потока (WHSV) 3-30 ч^{-1} , например, по меньшей мере 5 ч^{-1} , по меньшей мере 6 ч^{-1} , по меньшей мере 7 ч^{-1} или по меньшей мере 8 ч^{-1} , и/или самое большее 25 ч^{-1} , самое большее 20 ч^{-1} , самое большее 15 ч^{-1} , самое большее 10 ч^{-1} . При высокой массовой скорости потока, такой как по меньшей мере 8 ч^{-1} , можно конкретно использовать реактор небольшого объема, что снижает капитальные затраты.

Кроме того, было обнаружено, что стадия (b) может быть осуществлена при относительно низкой температуре. Это обеспечивает повышенную гибкость технологии, а также пониженную тепловую нагрузку и может продлить рабочий цикл процесса. Соответственно, в предпочтительных вариантах осуществления, стадия (b) проводится при температуре 425-445°C. В других вариантах осуществления, стадию (b) осуществляют при 450-580°C. Повышенный диапазон температур приводит к высокой степени превращения при гидрокрекинге.

Гидрокрекинг потока сырья проводится при избыточном давлении 300-5000 кПа, более предпочтительно при избыточном давлении 600-3000 кПа, особенно предпочтительно при избыточном давлении 1000-2000 кПа и наиболее предпочтительно при избыточном давлении 1200-1600 кПа. Путем повышения давления в реакторе, может быть увеличена степень превращения C_{5+} неароматических соединений, однако с повышением давления также увеличивается выход метана и гидрирование ароматических колец в производные циклогексана, которые могут расщепляться с образованием компонентов СНГ. Это приводит к снижению выхода ароматических соединений при повышении давления, и так как некоторое количество циклогексана и его изомера -метилциклопентана, полностью не подвергается гидрокрекингу, при давлении 1200-1600 кПа в итоге можно получить бензол высокой чистоты.

Стадия гидрокрекинга проводится в присутствии избытка водорода в реакционной смеси. Это означает, что в реакционной смеси, подвергаемой гидрокрекингу, присутствует сверхстехиометрическое количество водорода. Предпочтительно, молярное отношение водорода к молекулам углеводородов (НС)

(молярное отношение H_2/HC) в реагирующем сырье находится между 1:1 и 4:1, предпочтительно между 1:1 и 3:1 и наиболее предпочтительно между 2:1 и 3:1. Повышенная чистота бензола в потоке продукта может быть получена путем подбора относительно низкого молярного отношения H_2/HC . В этом контексте термин "углеводородные молекулы" означает все молекулы углеводородов, присутствующие в реагирующем сырье, такие как бензол, толуол, гексан, циклогексан, и др. Необходимо знать состав сырья для того, чтобы затем рассчитать среднюю молекулярную массу этого потока, чтобы можно было рассчитать правильную скорость подачи водорода. Избыточное количество водорода в реакционной смеси подавляет образование кокса, который, предположительно, приводит к дезактивации катализатора.

Катализатор

Катализатор, применяемый в способе настоящего изобретения, получают по способу согласно изобретению.

На стадии (i) способа получения катализатора гидрокрекинга согласно изобретению, получают формованную массу, содержащую цеолит и связующее, в которой цеолит представляет собой ZSM-5, имеющий молярное отношение диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3), равное 25:75. Формованную массу получают путем формования, например, экструзии цеолита и связующего в заданную форму, прокаливания на воздухе, например, при температуре между $400^\circ C$ и $600^\circ C$, например, в течение от 1 до 16 ч, и охлаждения до комнатной температуры. Такая формованная масса, полученная путем формования (экструзии) с последующим прокаливанием и охлаждением, является промышленно доступной. Формованную массу хранят до последующего применения.

Формованная масса, хранящаяся при комнатной температуре, может быть подвергнута сушке на стадии (ii) сушки формованной массы при температуре $100-300^\circ C$ в течение по меньшей мере 1 ч, до стадии (iii). При осуществлении стадии (ii) предпочтительно сушку проводят при $200-300^\circ C$ в течение 1-2 ч. Однако предпочтительно, способ согласно изобретению не включает в себя стадию (ii), то есть, стадию (iii) проводят без термической обработки (температура достигает $100^\circ C$) после стадии (i).

На стадии (iii) формованную массу подвергают влажной пропитке для осаждения гидрирующего металла на формованную массу. Пропитку проводят в течение самое большее 2 ч, например, 0,5-2 ч или 0,5-1,5 ч, который значительно короче, чем в традиционных процессах. Пропитка может быть осуществлена даже при комнатной температуре, что дополнительно приводит к снижению затрат.

Формованная масса, хранящаяся с осажденным гидрирующим металлом, может быть обработана на стадии (iv) промывки или полоскания, до стадии (v). Промывка может быть осуществлена с большим объемом воды, но также может быть проведена путем введения формованной массы в контейнер с относительно малым количеством воды (например, в 5 раз больше объема формованной массы). Однако предпочтительно, способ согласно изобретению не включает в себя стадию (iv).

На стадии (v), формованная масса, хранящаяся с осажденным гидрирующим металлом, подвергается термической обработке на воздухе в течение краткого периода времени, то есть 1-5 ч. Температура составляет $250-300^\circ C$ и предпочтительно $270-290^\circ C$. Предпочтительно термическая обработка проводится при температуре $270-290^\circ C$ в течение 1-3 ч.

В особенно предпочтительных вариантах осуществления изобретения способ согласно изобретению не включает в себя стадию (ii) и не включает в себя стадию (iv).

Катализатор гидрокрекинга, применяемый в способе настоящего изобретения, содержит гидрирующий металл и формованную массу, содержащую ZSM-5 цеолит и связующее, причем гидрирующий металл осаждается на формованную массу. Примеры формованной массы включают (но без ограничения указанным) гранулы, таблетки, частицы и экструдаты сферической или цилиндрической формы. Обычно формованная масса имеет средний диаметр приблизительно от 0,1 до 15 мм, например, приблизительно от 1 до 7 мм, типично от 1,4 до 3,5 мм. Обычно диаметр измеряют с помощью штангенциркуля. Обычно формованная масса имеет среднюю длину частиц от 3 до 8 мм. Используемый в изобретении термин «средний» означает среднее арифметическое значение. Одним конкретным примером формованной массы является экструдат цилиндрической формы, имеющий средний диаметр приблизительно 1,6 мм (1/16 дюйма) при средней длине экструдатов приблизительно от 3 до 8 мм. В таком катализаторе расстояние между гидрирующим металлом и кислотным центром цеолита меньше, чем в смешанном катализаторе из формованной массы цеолита и гидрирующего металла, нанесенного на связующее. Примером последнего может быть смесь экструдата цеолита ZSM-5 и платины, осажденной на формованный Al_2O_3 .

Кроме того, было замечено, что в способе настоящего изобретения поток продукта гидрокрекинга имеет желательный состав СНГ. Обычно СНГ с высоким содержанием C_2 углеводородов может иметь большую ценность, чем СНГ с высоким содержанием C_3 углеводородов. Было замечено, что катализатор гидрокрекинга, применяемый в настоящем изобретении, обеспечивает повышенное отношение C_2/C_3 по сравнению с катализатором гидрокрекинга, содержащим смесь экструдата цеолита ZSM-5 и гидрирующего металла, осажденного на формованное связующее, когда сырьевой поток гидрокрекинга представляет собой нефть. Следовательно, способ настоящего изобретения, в котором сырьевой поток гидрокрекинга представляет собой нефть, можно выгодно использовать для получения потока продукта гидрокрекинга, имеющего высокое отношение C_2/C_3 .

Цеолиты представляют собой молекулярные сита, имеющие трехмерные структуры с четкими ка-

налами, порами, полостями с определённым размером пор. Используемый в изобретении термин "цеолит" или "алюмосиликатный цеолит" относится к алюмосиликатным молекулярным ситам. Обзор характеристик молекулярных сит приведен, например, в главе "Молекулярные сита" книги Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Энциклопедия химической технологии), том 16, с. 811-853; в Atlas of Zeolite Framework Types, 5th edition, Elsevier, 2001 (Атлас типов структур цеолитов, 5е издание). Цеолит ZSM-5 является цеолитом, имеющим средний размер пор приблизительно 5-6 Å. Цеолит ZSM-5 является цеолитом с 10-членными кольцами, то есть, формируются из колец, состоящих из 10 тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$. Цеолит ZSM-5 цеолит имеет MFT структуру. Отрицательный заряд, возникающий от $[\text{AlO}_4]$, нейтрализуется катионом в цеолите.

Молярное отношение диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3) в ZSM-5 цеолите находится в диапазоне 25-75.

С использованием цеолита, имеющего молярное отношение SiO_2 к Al_2O_3 равное 25-75, продемонстрированы оптимальные характеристики катализатора как по активности (которая измерена по массовой скорости потока), образования бензола, так и по общему содержанию ароматических углеводородов (БТК, этилбензол и более тяжелые) и метана в потоке продукта. Средства и методы количественного определения молярного отношения SiO_2 к Al_2O_3 в цеолите хорошо известны из уровня техники, и включают (но без ограничения указанным) AAS (Атомная абсорбционная спектроскопия), ICP (Спектрометрия индуктивно сопряженной плазмы) или рентгенофлуоресцентный анализ (XRF). Отмечается, что указанное в изобретении молярное отношение SiO_2 к Al_2O_3 означает отношение в цеолите до смешивания со связующим для формования в формованную массу. Предпочтительно, молярное отношение SiO_2 к Al_2O_3 измеряют методом XRF.

Предпочтительно, отношение диоксида кремния к оксиду алюминия для цеолита ZSM-5 находится в диапазоне 30-65, более предпочтительно 35-60, более предпочтительно в диапазоне 40-55. При таком отношении, особенно когда отношение диоксида кремния к оксиду алюминия составляет по меньшей мере 35, получается наилучший баланс между суммой ароматических углеводородов и содержанием метана в потоке продукта гидрокрекинга и достигаемой массовой скорости потока для желательной чистоты бензола.

Цеолит находится в водородной форме, то есть, имеется по меньшей мере часть исходных катионов, связанных с ним, которые замещены на H^+ ионы. Методы перевода алюмосиликатных цеолитов в водородную форму хорошо известны из уровня техники. Первый метод включает прямую обработку с использованием кислоты, например, минеральной кислоты (HNO_3 , HCl , и др.). Второй метод включает прямой обмен с использованием аммонийной соли (например, NH_4NO_3) с последующим прокаливанием.

Поскольку цеолит находится в водородной форме, он не подвергается обмену с основанием. Например, цеолит не подвергается обмену с основными ионами - натрием или цезием, предпочтительно не подвергается ионному обмену с щелочными или щелочноземельными металлами (например, из группы IA и IIA периодической системы элементов). Катализатор согласно изобретению может содержать суммарно меньше чем 0,05 мас.% натрия и цезия, предпочтительно меньше чем 0,04 мас.% или меньше чем 0,01 мас.% в расчете на всю массу катализатора. Этот катализатор может содержать суммарно меньше чем 0,05 мас.% щелочного и щелочно-земельного металла, предпочтительно меньше чем 0,04 мас.%, или меньше чем 0,01 мас.% в расчете на всю массу катализатора. Желательно, чтобы в цеолите отсутствовали добавки щелочных или щелочноземельных металлов.

Катализатор, применяемый в способе настоящего изобретения, содержит 0,010-0,30 мас.%, предпочтительно 0,010-0,15 мас.% гидрирующего металла. В контексте настоящего изобретения термин "мас.%", при рассмотрении содержания металла, который входит в состав катализатора, относится к мас.% указанного металла относительно общей массы гидрирующего металла, цеолита и связующего. Количество гидрирующего металла в катализаторе можно определить, например, анализируя катализатор методом XRF.

Предпочтительно катализатор содержит 0,015-0,095 мас.% гидрирующего металла. Установлено, что катализатор, содержащий гидрирующий металл в указанном диапазоне, дает особенно высокий выход бензола. Еще более предпочтительно катализатор содержит 0,020-0,090 мас.%, 0,035-0,080 или 0,040-0,075 мас.% гидрирующего металла. Для таких катализаторов количество потерянного бензола (снижение количества бензола в потоке продукта гидрокрекинга относительно сырьевого потока гидрокрекинга) по способу изобретения, и количество метана в потоке продукта гидрокрекинга является относительно малым. Суммарное количество ароматических углеводородов (БТК, этилбензол и более тяжелые) в потоке продукта гидрокрекинга является относительно высоким.

Предпочтительно гидрирующий металл представляет собой по меньшей мере один элемент, выбранный из группы 10 периодической системы элементов, или родий или иридий. Предпочтительными элементами из группы 10 являются палладий и платина, особенно платина.

Катализатор гидрокрекинга, применяемый в способе изобретения, должен обладать достаточной гидрирующей активностью. Соответственно предпочтительно, чтобы в катализаторе отсутствовали вторичные металлы, такие как олово, свинец или висмут, которые подавляют гидрирующую активность гидрирующего металла. Предпочтительно катализатор гидрокрекинга, применяемый в способе настоя-

шего изобретения, соответственно содержит меньше чем 0,01 части олово и меньше чем 0,02 части свинца и меньше чем 0,01 части висмута (в расчете на 100 частей по массе всего катализатора), предпочтительно меньше чем 0,005 части олово и меньше чем 0,01 части свинца и меньше чем 0,005 части висмута (в расчете на 100 частей по массе всего катализатора).

Кроме того, предпочтительно катализатор гидрокрекинга, применяемый в способе настоящего изобретения, соответственно содержит меньше чем 0,01 части молибдена (в расчете на 100 частей по массе всего катализатора).

Катализатор гидрокрекинга содержит формованную массу, включающую ZSM-5 цеолит и связующее. Гидрирующий металл осаждается на формованную массу. Наличие связующего материала в формованной массе обеспечивает соответствующую прочность на раздавливание катализатора, чтобы выдерживать давление в более крупном реакторе.

Связующий материал может быть неорганическим оксидным материалом. Связующий материал может включать алюминий- или кремнийсодержащий материал, такой как диоксид кремния, оксид алюминия, глину, фосфат алюминия, алюмосиликат или комбинации, содержащие по меньшей мере один из указанных выше материалов. Оксид алюминия (Al_2O_3) является предпочтительным связующим. Катализатор может содержать до 99 мас.%, например, от 1 до 99 мас.%, например, от 10 до 50 мас.% или от 20 до 40 мас.% связующего материала в расчете на общую массу катализатора.

Стадия с).

Поток продукта гидрокрекинга содержит метан, СНГ, БТК. Термин "СНГ", используемый в изобретении, относится к общепринятому сокращению термина "сжиженный нефтяной газ". Обычно СНГ состоит из смеси C_2 - C_4 углеводородов, то есть, смеси C_2 , C_3 , и C_4 углеводородов. Способ включает в себя стадию с) выделения БТК из потока продукта гидрокрекинга. Стадии с) также может включать выделение СНГ из потока продукта гидрокрекинга. Поток продукта гидрокрекинга может подвергаться разделению с использованием стандартных средств и приемов, подходящих для выделения метана и непрореагировавшего водорода, содержащиеся в потоке продукта гидрокрекинга, в виде первого выделенного потока; СНГ, содержащийся в потоке продукта гидрокрекинга, в виде второго выделенного потока; и БТК - как третий выделенный поток. Предпочтительно поток, содержащий БТК выделяется из потока продукта гидрокрекинга путем газожидкостного разделения или дистилляции. Бензол может быть дополнительно выделен из потока, содержащего БТК.

Один не ограничивающий пример указанного способа разделения потока продукта гидрокрекинга включает ряд стадий дистилляции. Первая стадия дистилляции при умеренной температуре предназначена для разделения большей части ароматических соединений (жидкий продукт) от водорода, H_2S , метана и компонентов СНГ. Газообразный поток этой стадии дистилляции дополнительно охлаждается (приблизительно до $-30^\circ C$) и снова подвергается дистилляции для разделения оставшихся ароматических соединений и большей части пропана и бутана. Затем газообразный продукт (главным образом, водород, H_2S , метан и этан) дополнительно охлаждается (приблизительно до $-100^\circ C$), чтобы выделить этан, оставив водород, H_2S и метан в газообразном потоке, который можно рециркулировать обратно в реактор гидрокрекинга. Для регулирования содержания H_2S и метана в реагирующем сырье часть указанного рециркулирующего газообразного потока выводится из системы в виде продувки. Количество материала, которое продувается, зависит от содержания метана и H_2S в рециркулирующем потоке, которое, в свою очередь, зависит от состава сырья. Поскольку продувка содержит, главным образом, водород и метан, этот поток удобно использовать как топливный газ или его можно дополнительно обрабатывать (например, в адсорбционной установке со скачком давления), чтобы отдельно выделить поток водорода высокой чистоты и поток смеси метан/ H_2S , который может быть использован как топливный газ.

В дополнительном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения бензола из сырья, содержащего C_5 - C_{12} углеводороды, причем указанный способ включает в себя способ настоящего изобретения для получения БТК, который дополнительно включает стадию контактирования БТК (или только фракции толуола и ксилолов полученного БТК) с водородом в условиях, подходящих для производства потока продукта гидродеалкилирования, который содержит бензол и топливный газ.

Условия, подходящие для производства потока продукта гидродеалкилирования, содержащего бензол и топливный газ, хорошо известны и подробно описаны, например, в документе WO 2013/182534, который включен в изобретение путем ссылки.

Процессы гидродеалкилирования смеси углеводородов, содержащих ароматические углеводороды C_6 - C_9 , включают термическое гидродеалкилирование и каталитическое гидродеалкилирование; смотрите, например, WO 2010/102712 A2. В контексте настоящего изобретения каталитическое гидродеалкилирование является предпочтительным, так как этот процесс гидродеалкилирования обычно имеет более высокую селективность относительно бензола, чем термическое гидродеалкилирование. Предпочтительно применяется каталитическое гидродеалкилирование, в котором катализатор гидродеалкилирования выбирают из группы, состоящей из нанесенного хромоксидного катализатора, нанесенного молибденксидного катализатора, платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия, и оксида платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия.

Специалист в этой области техники может легко определить условия процесса, используемые при

гидродеалкилировании, также описанные в изобретении, как "условия гидродеалкилирования". Например, условия процесса, используемые при термическом гидродеалкилировании, описаны в патенте DE 1668719 A1 и включают температуру 600-800°C, избыточное давление 3-10 МПа и время реакции 15-45 с. Условия процесса, используемые при предпочтительном каталитическом гидродеалкилировании предпочтительно включают температуру 500-650°C, избыточное давление 3,5-7 МПа и массовую скорость потока 0,5-2 ч⁻¹; также см. Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts ed. (Справочник промышленных катализаторов: Гетерогенный катализ) ред. Howard F. Rase (2000) в месте цитирования.

Обычно поток продукта гидродеалкилирования разделяют на жидкий поток (содержит бензол и другие ароматические углеводороды) и газообразный поток (содержит водород, H₂S, метан и другие углеводороды с высокой температурой кипения) с использованием комбинации охлаждения и дистилляции. Жидкий поток можно дополнительно разделить путем дистилляции на поток бензола, поток ароматических углеводородов C₇-C₉ и поток тяжелой ароматики. Поток ароматических углеводородов C₇-C₉, или его некоторую часть, можно подавать обратно в секцию реактора как рециркулирующий поток, чтобы увеличить общую степень превращения и выход бензола. Поток тяжелой ароматики, который содержит полиароматические молекулы, такие как бифенил, предпочтительно не рециркулируется в реактор, но может экспортироваться как отдельный поток продукта. Газообразный поток содержит значительное количество водорода, и его можно рециркулировать обратно, с помощью компрессора рециркулирующего газа, в секцию реактора. Для регулирования концентрации метана и H₂S в реагирующем сырье можно использовать продувку рециркулирующего газа.

Хотя изобретение подробно описано с целью иллюстрации, следует понимать, что указанные подробности приведены только с этой целью, и вариации изобретения могут быть осуществлены специалистами в этой области техники, без отклонения от сущности и объема изобретения, как они определены в формуле изобретения.

Дополнительно отмечено, что изобретение относится конкретно к всевозможным комбинациям описанных здесь признаков, особенно предпочтительно к тем комбинациям признаков, которые приведены в формуле изобретения. Поэтому можно признать, что в описании приведены все комбинации признаков, относящиеся к композиции согласно изобретению; все комбинации признаков, относящиеся к способу согласно изобретению, и все комбинации признаков, относящиеся к композиции согласно изобретению, и признаков, относящихся к способу согласно изобретению.

Дополнительно отмечено, что термин 'содержащий' не исключает присутствие других элементов. Однако также следует понимать, что описание продукта/композиции, содержащей определенные компоненты, также раскрывает продукт/композицию, состоящую из этих компонентов. Продукт/композиция, состоящая из этих компонентов, может быть выгодной в связи с тем, что предлагается более простой, более экономичный способ получения продукта/композиции. Аналогично, также следует понимать, что описание процесса, который включает в себя определенные стадии, также раскрывает способ, состоящий из этих стадий. Способ, состоящий из указанных стадий, может быть выгодный в связи с тем, что предлагается более простой, более экономичный способ.

Теперь изобретение объясняется с помощью следующих примеров, однако без ограничения изобретения этими примерами.

Примеры синтеза катализатора

В примерах, описанных в изобретении, термин "экструдаты цеолита" относится к ZSM-5 экструдатам (CBV 5524G CY (1.6), получены от фирмы Zeolyst International), сформованными приблизительно из 80 мас.% порошка цеолита ZSM-5, имеющего молярное отношение диоксида кремния (SiO₂) к оксиду алюминия (Al₂O₃) приблизительно 50, и около 20 мас.% Al₂O₃ в качестве связующего. Непосредственно полученные экструдаты были приготовлены путем экструзии и последующей термической обработки и охлаждения. Непосредственно полученные ZSM-5 экструдаты находились в H-форме и содержали <0,05 мас.% Na₂O.

Приготовление стандартного катализатора.

Стандартный катализатор А.

Непосредственно полученные экструдаты ZSM-5 (110 г) предварительно сушат на воздухе при 150°C в течение ночи (15 ч) и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе.

Водный 0,005М раствор (82,1 г) H₂PtCl₆·6H₂O разбавляют в колбе деионизированной водой (205 г) и нагревают до 60°C. В раствор добавляют 100 г предварительно высушенных ZSM-5 экструдатов, и колбу закрывают. Экструдаты в растворе медленно перемешивают (с использованием магнитной мешалки) при 60°C в течение 24 ч; затем жидкость декантируют.

Затем экструдаты промывают большим объемом воды (5 л). Дополнительно экструдаты промывают 1 л воды с перемешиванием и выделяют.

Экструдаты нагревают на воздухе, повышая температуру (2°/мин) от комнатной температуры до 90°C, выдерживают 15 ч при 90°C, и затем повышают температуру от 90°C (со скоростью 3°/мин) до 280°C и выдерживают в течение 6 ч. С использованием описанной выше методики было приготовлено множество образцов катализаторов, причем содержание Pt и усредненные данные о характеристиках катализатора приведены в табл. 2.

Пример катализатора В. Экономия при (iii) пропитке, (iv) полоскании и (v) термической обработке.

Экструдаты (10 г) сушат на воздухе при 300 °С в течение 2 ч (повышая температуру со скоростью 2°/мин от комнатной до 300°С), и высушенные экструдаты сразу используют после охлаждения.

Водный 0,005М раствор (8,21 г) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разбавляют деионизированной водой (20,5 г). В раствор при комнатной температуре добавляют 10 г предварительно высушенных экструдатов ZSM-5, и колбу закрывают. Экструдаты в растворе медленно перемешивают (с использованием магнитной мешалки) при комнатной температуре в течение 1 ч, и затем жидкость декантируют.

Затем экструдаты помещают в воронку, заполненную 50 мл воды, и прикапывают воду с постоянной скоростью (100 мл/ч).

Экструдаты прокаливают на воздухе, повышая температуру со скоростью 2°/мин от комнатной до 90°С, выдерживают 3 ч при 90°С, и затем повышают температуру со скоростью 3°/мин от 90°С до 280°С и выдерживают 2 ч.

Пример катализатора С. Экономия при (ii) сушке, (iii) пропитке, (iv) полоскании и (v) термической обработке.

Экструдаты используют без какой-либо предварительной сушки.

Водный 0,005М раствор (8,21 г) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разбавляют в колбе деионизированной водой (20,5 г) и нагревают до 60°С. Непосредственно полученные экструдаты ZSM-5 (10 г) добавляют в раствор, и колбу закрывают. Экструдаты медленно перемешивают в растворе (с использованием магнитной мешалки) при комнатной температуре в течение 1 ч, и затем жидкость декантируют. Затем экструдаты помещают в воронку, заполненную 50 мл воды, и прикапывают воду с постоянной скоростью (100 мл/ч).

Экструдаты прокаливают на воздухе, повышая температуру со скоростью 2°/мин от комнатной до 90°С, выдерживают 3 ч при 90°С, и затем повышают температуру со скоростью 3°/мин от 90°С до 280°С и выдерживают 2 ч.

Пример катализатора D. Экономия при (ii) сушке, (iii) пропитке, (iv) полоскании и (v) термической обработке.

Экструдаты используют без какой-либо предварительной сушки.

Водный 0,005М раствор (8,21 г) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разбавляют в колбе деионизированной водой (20,5 г) и нагревают до 60°С. Непосредственно полученные экструдаты ZSM-5 (10 г) добавляют в раствор, и колбу закрывают. Экструдаты медленно перемешивают в растворе (с использованием магнитной мешалки) при комнатной температуре в течение 1 ч, и затем жидкость декантируют. Экструдаты прокаливают на воздухе, повышая температуру со скоростью 2°/мин от комнатной до 90°С, выдерживают 3 ч при 90°С, и затем повышают температуру со скоростью 3°/мин от 90°С до 280°С и выдерживают 2 ч.

Таблица 1. Экономия на стадиях (ii)-(v) по сравнению со стандартным катализатором

Катализатор	(ii) сушка	(iii) пропитка	(iv) полоскание	(v) нагревание
В		энергия, время	материал (вода), время	энергия, время
С	энергия, время	энергия, время	материал (вод), время	энергия, время
D	энергия, время	энергия, время	материал (вод), время	энергия, время

Испытание катализаторов.

Ссылаясь на примеры 1-4, описанные в настоящей заявке катализаторы были испытаны в процессе гидрокрекинга с использованием трубчатого реактора из нержавеющей стали, который описан ниже. Катализатор (0,10 г, размер частиц 0,42-0,84 мм /20-40 меш/) разбавляют до 3 мл путем смешивания с SiC (зернистость 30) и загружают в реактор.

Описание реактора: трубка 1/4 дюйм (6,35 мм), толщина стенки 0,028 дюйм (0,71 мм); термопара 1/16 дюйм (1,6 мм) с распоркой 1/8 дюйм (3,2 мм); латунным кожухом 12×1 дюйм; слой катализатора в реакторе длиной приблизительно 5-6 дюйм в центре кожуха.

Предварительная активация катализатора (сушка, восстановление Pt), состав сырьевого потока гидрокрекинга и условия в реакторе описаны в примерах 1-4.

Во всех экспериментах массовую скорость потока регулировали таким образом, чтобы достигнуть чистоту бензола 99,82 мас. % (количество бензола/количество бензола плюс неароматические углеводороды C_6) в потоке продукта.

Пример 1. Катализатор А, масса 0,10 г.

Предварительная обработка катализатора: (а) сушка: в токе 40 мл/мин H_2 при избыточном давлении 350 кПа (50 фунт/кв. дюйм), при 130°С в течение 2 ч; (б) последующая обработка H_2S : 40 мл/мин H_2 (с 50 м.д. H_2S) под давлением 350 кПа при 350°С в течение 30 мин.

Состав углеводородного сырья: 70,0 мас. % бензол, 15,0 мас. % 3-метилпентан, 15,0 мас. % метилциклопентан. Скорость подачи углеводородов варьировали от 20,6 до 24,7 мкл/мин, что соответствует работе при массовой скорости потока от 9,9 до 11,9 ч⁻¹. Скорость потока H_2 (+ H_2S) варьировали, поддерживая молярное отношение H_2 /углеводороды от 4 до 1, и содержание H_2S 50 м.д. в расчете на все сырье.

Температура в слое катализатора 470°С, избыточное давление 1,4 МПа (200 фунт/кв. дюйм).

Пример 2. Катализатор В, масса 0,10 г.

Предварительная обработка катализатора: такая, как описано в примере 1.

Состав углеводородного сырья и его подача: такие, как описано в примере 1.

Скорость подачи углеводородов варьировали от 18,5 до 22,7 мкл/мин, что соответствует работе при массовой скорости потока от 8,9 до 10,9 ч⁻¹.

Скорость потока H₂ (+H₂S) варьировали, как описано в примере 1.

Температура в слое катализатора 470°C, избыточное давление 1,4 МПа.

Пример 3. Катализатор С, масса 0,10 г

Предварительная обработка катализатора: такая, как описано в примере 1

Состав углеводородного сырья и его подача: такие, как описано в примере 1.

Скорость подачи углеводородов варьировали от 18,9 до 22,7 мкл/мин, что соответствует работе при массовой скорости потока от 9,1 до 10,9 ч⁻¹.

Скорость потока H₂ (+H₂S) варьировали, как описано в примере 1.

Температура в слое катализатора 470°C, избыточное давление 1,4 МПа.

Пример 4. Катализатор D, масса 0,10 г.

Предварительная обработка катализатора: такая, как описано в примере 1.

Состав углеводородного сырья и его подача: такие, как описано в примере 1.

Скорость подачи углеводородов варьировали от 18,9 до 22,7 мкл/мин, что соответствует работе при массовой скорости потока от 9,1 до 10,9 ч⁻¹.

Скорость потока H₂ (+H₂S) варьировали, как описано в примере 1.

Температура в слое катализатора 470°C, давление 1,4 МПа.

Таблица 2. Влияние способа приготовления на характеристики катализатора

При- мер	Катали- затор	Pt, масс.%	чистота бензола масс.%	массовая скорость потока, ч ⁻¹	%C в выходящем потоке			
					бензол	метан	легкие HC ¹	сумма ароматики
1	A	0,066	99,82	11,16	60,89	1,21	34,15	65,74
2	B	0,0808	99,82	9,06	62,11	1,24	33,16	66,68
3	C	0,0758	99,82	9,72	59,89	1,13	35,79	64,10
4	D	0,0711	99,82	9,68	60,06	1,19	35,19	64,68

¹ Легкие HC = углеводороды C₁-C₅.

Можно увидеть, что катализатор, приготовленный согласно изобретению (B, C, D), демонстрирует сопоставимые характеристики с катализатором, приготовленным по методикам, для которых требуется большое количество времени (A).

Ниже представлены некоторые варианты осуществления способов, раскрытых в изобретении.

Вариант осуществления 1: способ получения катализатора гидрокрекинга, включающий: (i) получение формованной массы, содержащей цеолит и связующее, где формованную массу получают путем формования, прокаливания и охлаждения, причем цеолит представляет собой ZSM-5, имеющий молярное отношение диоксида кремния (SiO₂) к оксиду алюминия (Al₂O₃) 25-75; (ii) необязательно сушку формованной массы при температуре 100-300°C в течение периода, по меньшей мере 1 ч; (iii) осаждение гидрирующего металла на формованную массу путем пропитки в течение периода по большей мере 2 часа для того, чтобы количество гидрирующего металла составило 0,010-0,30 масс.%, в расчете на весь катализатор; (iv) необязательно промывку водой формованной массы с осажденным металлом; и (v) термообработку формованной массы с осажденным металлом на воздухе при температуре 250-300°C в течение периода 1-5 ч; где катализатор имеет суммарное содержание натрия и цезия меньше, чем 0,05 мас.% в расчете на всю массу катализатора.

Вариант осуществления 2. Способ по варианту осуществления 1, в котором способ не включает в себя стадию (ii).

Вариант осуществления 3. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором способ не включает в себя стадию (iv).

Вариант осуществления 4. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором стадию (v) осуществляют при температуре 270-290°C в течение 1-3 ч.

Вариант осуществления 5. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором катализатор суммарно содержит меньше, чем 0,05 мас.% щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно меньше, чем 0,04 масс.%, или меньше, чем 0,01 мас.%, в расчете на всю массу катализатора.

Вариант осуществления 6. Способ по варианту осуществления 1, в котором цеолит имеет молярное отношение диоксида кремния (SiO₂) к оксиду алюминия (Al₂O₃) 30-65, предпочтительно 35-60, более предпочтительно 40-55.

Вариант осуществления 7. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором количество гидрирующего металла составляет 0,015-0,095 мас.%, предпочтительно 0,035-0,080 мас.%, или 0,040-0,075 мас.%, в расчете на весь катализатор.

Вариант осуществления 8. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором гидрирующим металлом является платина.

Вариант осуществления 9. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором катализатор гидрокрекинга содержит 0,01 части висмута, предпочтительно содержит

меньше, чем 0,01 части олова, меньше, чем 0,02 части свинца, меньше, чем 0,01 части висмута, и меньше, чем 0,01 части молибдена (в расчете на 100 частей по массе всего катализатора).

Вариант осуществления 10. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором количество связующего в катализаторе гидрокрекинга составляет 10-50 мас.% в расчете на весь катализатор.

Вариант осуществления 11. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором катализатор гидрокрекинга представляет собой экструдат, имеющий средний диаметр 0,1-15 мм.

Вариант осуществления 12. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором катализатор суммарно содержит меньше чем 0,04 мас.% натрия и цезия или меньше чем 0,01 мас.% в расчете на всю массу катализатора.

Вариант осуществления 13. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, где в цеолит не добавляют щелочные или щелочноземельные металлы.

Вариант осуществления 14. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором цеолит находится в водородной форме.

Вариант осуществления 15. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором цеолит не подвергается обмену с основанием.

Вариант осуществления 16. Способ по любому одному из предшествующих вариантов осуществления, в котором цеолит не подвергается ионному обмену с любым металлом из группы IA или группы IIA периодической системы элементов.

Вариант осуществления 17. Способ получения БТК, включающий: (а) получение сырьевого потока гидрокрекинга, содержащего C_5 - C_{12} углеводороды; (б) контактирование сырьевого потока гидрокрекинга в присутствии водорода с катализатором гидрокрекинга, полученным с помощью способа по любому из предшествующих вариантов осуществления, в условиях процесса, включающих температуру 425-580°C, избыточное давление 300-5000 кПа и массовую скорость потока 3-30 ч⁻¹, с образованием потока продукта гидрокрекинга, содержащего БТК; и (с) выделение БТК из потока продукта гидрокрекинга.

Вариант осуществления 18. Способ по варианту осуществления 17, в котором сырьевой поток гидрокрекинга содержит поток свежего сырья, который представляет собой пиролизный бензин первой стадии или многостадийной гидроочистки, прямогонную нефть, бензин гидрокрекинга, нефть легкого коксования и легкий газойль коксовой печи, ФКК бензин, продукт реформинга или их смеси, который необязательно подвергнут обработке, такой как гидрирование, обогащение моноароматическими соединениями и/или удаление пентанов, и необязательно поток, рециркулирующий из потока продукта гидрокрекинга.

Вариант осуществления 19. Способ по любому одному из вариантов осуществления 17-18, в котором сырьевой поток гидрокрекинга получают по способу, который не включает стадию удаления бензола.

Вариант осуществления 20. Способ по любому одному из вариантов осуществления 17-19, в котором сырьевой поток гидрокрекинга содержит 10-90 мас.% бензола.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора гидрокрекинга, состоящий из следующих последовательно осуществляемых стадий:

(i) получение экструдата, состоящего из цеолита и связующего, причем экструдат получают путем придания формы, прокаливания и охлаждения, где цеолит представляет собой ZSM-5, имеющий молярное отношение диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3), равное 25-75, и связующее представляет собой оксид алюминия;

(ii) осаждение гидрирующего металла, представляющего собой Pt, на экструдат путем пропитки водным раствором $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в течение от 0,5 до 1,5 ч таким образом, чтобы количество гидрирующего металла составляло 0,015-0,095 мас.% в расчете на весь катализатор;

(iii) термообработка экструдата с осажденным металлом на воздухе при температуре 270-290°C в течение периода времени 1-3 ч, причем не проводят сушку экструдата после стадии (i) и до стадии (ii) при температуре 100-300°C в течение периода времени 1 ч и промывку экструдата с осажденным металлом водой после стадии (ii) и до стадии (iii), причем катализатор суммарно содержит меньше чем 0,05 мас.% натрия и цезия.

2. Способ по п.1, в котором катализатор суммарно содержит меньше чем 0,05 мас.% щелочного или щелочно-земельного металла, предпочтительно меньше чем 0,04 мас.% или меньше чем 0,01 мас.% в расчете на всю массу катализатора.

3. Способ по п.1, в котором цеолит имеет молярное отношение диоксида кремния (SiO_2) к оксиду алюминия (Al_2O_3) 30-65, предпочтительно 35-60, более предпочтительно 40-55.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором количество гидрирующего металла составляет 0,035-0,080 мас.% в расчете на весь катализатор.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором катализатор гидрокрекинга содержит меньше чем 0,01 части олова, меньше чем 0,02 части свинца, меньше чем 0,01 части висмута и меньше чем 0,01 части молибдена в расчете на 100 частей по массе всего катализатора.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором количество связующего в катализаторе гидрокрекинга составляет 10-50 мас.% в расчете на весь катализатор.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором катализатор гидрокрекинга представляет собой экструдат, имеющий средний диаметр 0,1-15 мм.

