

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047060**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- |   |   |
|---|---|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента<br/><b>2024.05.29</b></p> <p>(21) Номер заявки<br/><b>202392982</b></p> <p>(22) Дата подачи заявки<br/><b>2022.04.22</b></p> | <p>(51) Int. Cl. <b>C07C 15/02</b> (2006.01)<br/><b>C07C 15/04</b> (2006.01)<br/><b>C07C 15/06</b> (2006.01)<br/><b>C07C 15/08</b> (2006.01)<br/><b>C10G 35/095</b> (2006.01)<br/><b>B01J 23/58</b> (2006.01)<br/><b>B01J 23/63</b> (2006.01)</p> |
|---|---|

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

- |   |  |
|---|--|
| <p>(31) <b>202110440767.6</b></p> <p>(32) <b>2021.04.23</b></p> <p>(33) <b>CN</b></p> <p>(43) <b>2023.12.15</b></p> <p>(86) <b>PCT/CN2022/088336</b></p> <p>(87) <b>WO 2022/223012 2022.10.27</b></p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:<br/><b>ЧАЙНА ПЕТРОЛЕУМ ЭНД<br/>КЕМИКАЛ КОРПОРЕЙШН;<br/>СИНОПЕК РИСЕРЧ ИНСТИТЬЮТ<br/>ОФ ПЕТРОЛЕУМ ПРОСЕССИНГ<br/>КО., ЛТД. (CN)</b></p> <p>(72) Изобретатель:<br/><b>Лю Тун, Ван Цзегуан, Ван Цзясинь,<br/>Ма Айцзэн, Жэнь Цзяньцянь, Ван<br/>Чуньмин, Чжан Синькуань, Дун Чэнь<br/>(CN)</b></p> <p>(74) Представитель:<br/><b>Медведев В.Н. (RU)</b></p> | <p>(56) <b>CN-A-101172924<br/>CN-A-107868674<br/>CN-A-101121132<br/>CN-A-101121144<br/>CN-A-101121138<br/>CN-A-1566046<br/>CN-A-86107521<br/>EP-A1-0770666</b></p> |
|---|--|

- (57) Описан способ получения легких ароматических углеводородов из  $C_9^+$  ароматических углеводородов, предусматривающий стадию контактирования  $C_9^+$  ароматического углеводорода с катализатором dealкилирования, содержащим цеолит KL и платину, и нанесенный на него модифицирующий металл, в присутствии водорода, с получением легкого ароматического углеводорода, при этом модифицирующий металл выбран из группы, состоящей из металлов группы ПА и редкоземельных металлов. При использовании Pt/KL катализатора, содержащего специфический модифицирующий металл, в реакции dealкилирования  $C_9^+$  ароматических углеводородов для получения легких ароматических углеводородов способ обладает такими преимуществами, как высокая степень превращения сырья, высокий выход легких ароматических углеводородов, хорошая селективность реакции и тому подобное.

**047060**  
**B1**

**047060**  
**B1**

### Перекрестная ссылка на родственные заявки

Настоящее изобретение испрашивает приоритет по китайской патентной заявке № 202110440767.6, озаглавленной "Способ получения легких ароматических углеводородов из нефти", поданной 23 апреля 2021 г., полное содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области каталитической конверсии ароматических углеводородов, в частности, к способу получения легких ароматических углеводородов из  $C_9^+$  ароматических углеводородов.

### Уровень техники

Нефтя обычно содержит  $C_6$ - $C_{12}$  парафиновые, нафтеновые и ароматические компоненты, и основная схема ее переработки заключается в конверсии парафиновых и нафтеновых молекул в ароматические углеводороды или компоненты для смешивания высокооктановых бензинов с помощью каталитического риформинга и других технологий, и одновременном получении водорода с высокой добавленной стоимостью. Жидкий продукт реакции риформинга содержит неконвертированные легкие парафины, имеющие 7 или менее атомов углерода, и тяжелые ароматические соединения, имеющие 9 или более атомов углерода, в дополнение к легким ароматическим углеводородам, таким как БТК.

Основные реакции, протекающие в процессе каталитического риформинга, включают шесть основных реакций, такие как реакция дегидрирования шестичленных нафтеновых углеводородов, реакция дегидроизомеризации пятичленных нафтеновых углеводородов, реакция изомеризации парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, реакция дегидроциклизации парафинов, гидрогенолиз и реакция гидрокрекинга алканов. Традиционные реакции каталитического риформинга следуют принципу "конверсии компонентов нефти с определенным числом атомов углерода в продукты с таким же числом атомов углерода", и распределение продуктов осуществляется в соответствии с правилами химической термодинамики и кинетики. Таким образом, после определения катализатора риформинга и технологии процесса выход ароматических углеводородов и распределение продуктов зависят от состава сырья, и соотношения изомеров бензола, толуола и ксилола, а также доля тяжелых ароматических углеводородов в продуктах практически не изменяются. В существующих каталитических системах возможности для регулирования и контроля распределения каждого продукта путем изменения условий реакции очень ограничены.

Поскольку основные реакции риформинга следуют принципу, согласно которому число атомов углерода в реагентах такое же, как и в продуктах (за исключением реакции гидрогенолиза и гидрокрекинга алканов), содержание тяжелых ароматических соединений, имеющих 9 или более атомов углерода в риформате, является высоким и обычно может достигать 20 мас.%. Тяжелые ароматические соединения не могут быть полностью использованы в качестве компонентов для смешивания бензинов из-за ограниченной конечной температуры кипения готового бензина. Хотя часть тяжелых ароматических соединений может быть отделена путем ректификации и продана в качестве продукта, емкость рынка ограничена. Реакции дегидроциклизации легких алканов  $C_6$  и  $C_7$  протекают относительно медленно, и конверсия этих веществ обычно увеличивается за счет увеличения жесткости операции риформинга. Однако увеличение жесткости вызывает такие проблемы, как ухудшение селективности реакции, а также снижение выхода жидкого продукта и потребление водорода из-за ускорения реакции гидрокрекинга, и тому подобное.

Китайская патентная заявка CN 102795958A описывает способ получения ароматических углеводородов и этилена с использованием нефти в качестве сырья, предусматривающий стадии контактирования нефти с катализатором риформинга для осуществления реакции селективного каталитического риформинга в присутствии водорода в условиях, включающих давление 0,15-3,0 МПа, температуру 300-540°C, и объемную скорость 2,1-50 ч<sup>-1</sup>, благодаря чему степень превращения нафтеновых углеводородов в нефтя составляет более 85 мас.%, и степень превращения парафиновых углеводородов в ароматические углеводороды и  $C_4^-$  углеводороды составляет менее 30 мас.%; направления риформата, полученного с помощью каталитического риформинга, в устройство отделения ароматических углеводородов для отделения парафиновых углеводородов от ароматических углеводородов с получением фракции, богатой ароматическими углеводородами, и фракции, богатой парафиновыми углеводородами; направления фракции, богатой парафиновыми углеводородами, в устройство парового крекинга для проведения реакции крекинга с получением этилена.

Китайская патентная заявка CN 101376823A описывает способ каталитического риформинга нефти, предусматривающий стадии введения нефти в реактор традиционного устройства каталитического риформинга, подвергания риформата газожидкостной сепарации с получением газового компонента,  $C_8^-$  легкого компонента и  $C_9^+$  тяжелого компонента, и проведения реакции осветления  $C_9^+$  тяжелого компонента в присутствии катализатора осветления ароматических соединений. Реакцию осветления предпочтительно проводят в условиях, включающих температуру реакции 420-530°C, давление 0,8-1,5 МПа, объемную скорость подачи жидкости 1-10 ч<sup>-1</sup>, и молярное отношение водорода к углеводороду 0,1-10,0. Катализатор осветления содержит активный компонент из иридия, калия и хлора, а также носитель из оксида алюминия. В примерах этой патентной заявки степень превращения  $C_9^+$  тяжелых ароматических со-

единений составляет 56,90-69,37 мас.%, и выход БТК составляет 43,00-54,61 мас.%.

Китайская патентная заявка CN109401785A раскрывает способ облагораживания нефти, предусматривающий стадии контактирования нефти с катализатором дегидрирования для проведения реакции дегидрирования в условиях дегидрирования в первой реакционной зоне для конверсии части нефтяных углеводородов в нефть в ароматический углеводород; при этом условия дегидрирования предпочтительно включают температуру реакции 380-440°C, давление реакции 0,3-0,6 МПа, массовую объемную скорость подачи 4-10 ч<sup>-1</sup>, и объемное отношение газ/масло 200-600; и катализатор дегидрирования содержит первый носитель и хлор, а также металл группы VIII, нанесенный на первый носитель; и введения продукта реакции, полученного в первой реакционной зоне, во вторую реакционную зону для контактирования с модифицирующим катализатором для реакции модификации, и охлаждения и разделение полученного продукта реакции с получением газообразного продукта и жидкого продукта. В примерах этой патентной заявки выход жидкого продукта составляет 79,15-85,95 мас.%, и содержание ароматических веществ в жидком продукте составляет 28,02-36,17 мас.%.

Китайская патентная заявка CN 110358577A описывает способ конверсии нефти в высокооктановый бензин и ароматические углеводороды, предусматривающий стадии: контактирования нефти с катализатором риформинга в присутствии водорода при 0,2-2,0 МПа, 350-520°C, объемной скорости 1,0-5,0 ч<sup>-1</sup> и молярном отношении водорода к углеводороду 0,5-20:1 для осуществления умеренной реакции риформинга, благодаря чему степень превращения нефтяных углеводородов в нефть составляет более 85 мас.%, степень превращения C<sub>8</sub><sup>+</sup> парафиновых углеводородов составляет более 50 мас.%, и степень превращения C<sub>6</sub> парафиновых углеводородов составляет не более 5 мас.%; осуществления разделения ароматических соединений на риформате, полученном в результате реакции каталитического риформинга, с получением богатого ароматическими углеводородами компонента и богатого парафином компонента, и деления богатого парафином компонента на C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> фракцию и C<sub>7</sub><sup>+</sup> фракцию путем ректификации; контактирования C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> фракции с катализатором изомеризации для осуществления реакции изомеризации, смешивания полученного продукта изомеризации с C<sub>7</sub><sup>+</sup> фракцией и далее контактирования с катализатором ароматизации для осуществления реакции ароматизации, при этом катализатор ароматизации содержит цеолит KL и платину, нанесенную на цеолит KL, где платина присутствует в количестве 0,1-1,5 мас.%, в расчете на количество цеолита KL.

В китайском патенте CN 1231559C описан способ каталитического риформинга для получения богатого ароматическими соединениями продукта, с использованием трех каталитических зон, предусматривающий стадии каталитического риформинга углеводородного сырья в технологической линии, содержащей зону первого риформинга с бифункциональным катализатором, зону цеолитного риформинга с катализатором, содержащим металл платиновой группы и неокислотный цеолит, и зону конечного риформинга с бифункциональным катализатором. Условия в зоне первого риформинга включают давление реакции от 100 кПа до 1 МПа, часовую объемную скорость жидкости 0,2-20 ч<sup>-1</sup>, молярное отношение водорода к C<sub>5</sub><sup>+</sup> 0,1-10, и температуру 400-560°C; условия в зоне второго риформинга включают давление реакции от 100 кПа до 6 МПа, часовую объемную скорость жидкости 1-40 ч<sup>-1</sup> и температуру 260-560°C; условия в зоне конечного риформинга включают давление реакции от 100 кПа до 1 МПа, часовую объемную скорость жидкости 0,2-10 ч<sup>-1</sup>, молярное отношение водорода к C<sub>5</sub><sup>+</sup> 0,1-10, и температуру 400-560°C. В примерах этого патента комбинация двух катализаторов, описанных выше, в четырех реакторах риформинга была смоделирована с использованием кинетической модели, обеспечивающей выход БТК 45,02-49,28%.

До настоящего времени сообщалось, что катализаторы для осветления тяжелых ароматических соединений в основном содержат одно или более молекулярных сит, таких как ZSM-5, HZSM-5, HY, USY, NaY, β-цеолит, MCM-41, ZSM-12, MOR, NU-87, MFI и т.п., при этом молекулярное сито может быть использовано непосредственно или может быть модифицировано, и оксид алюминия или другие оксиды используются в качестве носителей. В часть катализаторов добавляют платину, палладий, иридий или их соединения. Сырьем для реакции являются C<sub>9</sub><sup>+</sup> или C<sub>10</sub><sup>+</sup> тяжелые ароматические соединения, или более узкие фракции, такие как C<sub>9</sub> тяжелые ароматические соединения или C<sub>10</sub> тяжелые ароматические соединения.

Молекулярные сита L-типа (код Международной ассоциации молекулярных сит: LTL) представляют собой тип базовых макропористых молекулярных сит, разработанных Union Carbide в 1965 году, и до сих пор в природе не найдено их эквивалентов. Молекулярные сита типа L с нанесенной платиной приобрели широкий интерес в качестве катализаторов дегидроциклизации n-парафина после обнаружения Бернардом (Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, Wiley, New York, 1980, 68) того, что Pt/KL обладает гораздо более высокой активностью и селективностью для ароматизации n-гексана, чем традиционные бифункциональные катализаторы. Впоследствии молекулярно-ситовые катализаторы Pt/KL использовались для реакций дегидрирования и риформинга в промышленных целях, но о применении таких катализаторов для реакций осветления тяжелых ароматических соединений не сообщалось.

Китайская патентная заявка CN 108236964A описывает биметаллический катализатор каталитического риформинга, содержащий молекулярное сито LTL, который содержит: носитель катализатора, со-

стоящий из молекулярного сита LTL и связующего, и активный компонент, содержащий металл группы VIII, Sn или Re в виде элемента. Катионы в молекулярном сите LTL частично или полностью обмениваются и замещаются ионами металлов-лантаноидов. В примерах этой патентной заявки в качестве сырья использовали риформат от Liao Yang petrochemistry, который участвовал в реакции в течение 10 ч в условиях, включающих температуру реакции 500°C, давление 0,5 МПа, объемную скорость 3 ч<sup>-1</sup> и объемное отношение водорода к маслу 800, выход образующихся ароматических углеводородов составляет 60-72%, и выход жидкого C<sub>5</sub><sup>+</sup> составляет 80-92%.

Китайская патентная заявка CN 106391098A описывает катализатор риформинга нефти и его получение, причем катализатор содержит носитель, металл и углерод. Во время получения Pt/KL катализатора риформинга добавляют некоторое количество моносахарида, благодаря чему улучшается диспергирование металлической Pt, снижается скорость отложения углерода на катализаторе в процессе реакции, и в свою очередь, эффективность реакции риформинга для Pt/KL катализатора может быть улучшена. В примерах данной патентной заявки в качестве сырья для каталитического риформинга использовалась прямогонная нефтя Фишера-Тропша, и реакцию проводили в условиях, включающих те реакции 500°C, давление 0,7-1,0 МПа, объемную скорость 1,0 ч<sup>-1</sup> и молярное отношение водорода к маслу 6, в результате выход образующихся ароматических углеводородов составлял 49,97-74,33%, и выход жидкого C<sub>5</sub><sup>+</sup> составлял 71,81-83,04%.

### Сущность изобретения

Цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить способ получения легких ароматических углеводородов, который может применяться для получения легких ароматических углеводородов с высокой эффективностью, используя C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматические соединения или C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафины в качестве исходных материалов.

В одном из аспектов настоящее изобретение предлагает способ получения легких ароматических углеводородов из C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматических углеводородов, предусматривающий стадию контактирования C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматического углеводорода катализатором деалкилирования, содержащим цеолит KL и платину, а также нанесенный на него модифицирующий металл, в присутствии водорода, для получения легкого ароматического углеводорода, при этом модифицирующий металл выбирают из группы, состоящей из металлов группы IIA и редкоземельных металлов.

Способ настоящего изобретения использует Pt/KL катализатор, содержащий специфический модифицирующий металл в реакции деалкилирования C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматических углеводородов для получения легких ароматических углеводородов, и обладает такими преимуществами, как высокая степень превращения сырья, высокий выход легких ароматических углеводородов, хорошая селективность реакции и тому подобное.

В другом аспекте настоящее изобретение предлагает способ получения легких ароматических углеводородов из сырья, содержащего C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафины, предусматривающий стадии:

1) контактирования сырья, содержащего C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафиновый углеводород, с катализатором дегидрирования в присутствии водорода в первой реакционной зоне для осуществления реакции, для дегидроциклизации по меньшей мере части указанного C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафинового углеводорода с получением C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматического углеводорода, необязательного отделения полученного продукта, с получением потока, содержащего C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматический углеводород, где указанный катализатор дегидрирования содержит оксид алюминия и нанесенный на него металл группы VIII, металл группы IVA, металл группы IA и галоген;

2) контактирования C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматического углеводородсодержащего потока, полученного на стадии 1), с катализатором деалкилирования в присутствии водорода во второй реакционной зоне для осуществления деалкилирования по меньшей мере части указанного C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматического углеводорода с получением легкого ароматического углеводорода, где указанный катализатор деалкилирования содержит цеолит KL и платину, а также нанесенный на него модифицирующий металл, при этом указанный модифицирующий металл выбирают из группы, состоящей из металлов группы IIA и редкоземельных металлов.

Способ настоящего изобретения позволяет конвертировать C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафины в легкие ароматические углеводороды, такие как БТК, с высокой эффективностью путем проведения реакции направленной дегидроциклизации C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафинов в сырье, содержащем C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафины, в первой реакционной зоне с получением C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматических углеводородов и далее проведения реакции деалкилирования C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматических углеводородов во второй реакционной зоне, тем самым повышая эффективность использования C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафинов.

### Краткое описание чертежей

Чертежи, составляющие часть настоящего описания, приводятся, чтобы помочь в понимании настоящего изобретения, и не должны рассматриваться как ограничивающие. Настоящее изобретение может быть интерпретировано со ссылкой на чертежи вместе с подробным описанием ниже. На чертежах:

На фигуре представлена принципиальная технологическая схема предпочтительного варианта осуществления способа настоящего изобретения.

### Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение будет подробно описано ниже со ссылкой на чертежи и конкретные вари-

анты его осуществления. Следует отметить, что конкретные варианты осуществления настоящего изобретения приведены только для иллюстрации и не являются каким-либо образом ограничивающими.

Любое конкретное числовое значение, включающее в себя конечные точки числового диапазона, описанные в контексте настоящего изобретения, не ограничено точным значением, но должно интерпретироваться так, чтобы дополнительно охватывать все значения, близкие к указанному точному значению, например, все значения в пределах  $\pm 5\%$  от указанного точного значения. Более того, в отношении любого числового диапазона, описанного в данном документе, могут осуществляться произвольные комбинации между конечными точками диапазона, между каждой конечной точкой и любым конкретным значением в пределах данного диапазона, или между любыми двумя конкретными значениями в пределах данного диапазона, с получением одного или более новых числовых диапазонов, где указанный новый числовой диапазон (диапазоны) также следует считать конкретно описанным в настоящем изобретении.

Если не указано иное, термины, используемые в данном документе, имеют такое же значение, которое обычно понятно специалистам в данной области техники; и если термины определены в настоящем документе, и их определения отличаются от обычного понимания в данной области техники, преимущественную силу имеет определение, приведенное в настоящем документе.

В контексте настоящего изобретения термин " $C_9^+$  парафин (парафины) или  $C_9^+$  парафиновый углеводород (углеводороды)" относится к линейному или разветвленному алкану (алканам), имеющему 9 или более атомов углерода, включая, без ограничения, н-нонан, 2-метилоктан, 2,3,5-триметилгексан и тому подобное; термин " $C_9^+$  ароматическое соединение (соединения) или  $C_9^+$  ароматический углеводород (углеводороды)" относится к ароматическому углеводороду (углеводородам), имеющему 9 или более атомов углерода, включая, без ограничения, н-пропилбензол, м-метилэтилбензол, 1,3,5-триметилбензол и тому подобное; термин " $C_7^-$  парафин (парафины) или  $C_7^-$  парафиновый углеводород (углеводороды)" относится к парафиновому углеводороду (углеводородам), имеющему 7 или менее атомов углерода, включая, без ограничения, н-гексан, 2-метилпентан, 2,3-диметилпентан и тому подобное.

В контексте настоящего изобретения термин "легкие ароматические соединения или легкий ароматический углеводород (углеводороды)" относится к ароматическому углеводороду (углеводородам), имеющим 6-8 атомов углерода, включая бензол, толуол, различные изомеры ксилола и этилбензол, таким как БТК.

В контексте настоящего изобретения термин "нафта" обычно относится к различным легким маслам, имеющим диапазон кипения от 30 до 220°C, полученным в результате переработки сырой нефти или других углеводородсодержащих исходных материалов. Например, нафта может представлять собой прямую нафту, тяжелую нафту гидрокрекинга, гидроочищенный бензин коксования, рафинат бензина пиролиза этилена, бензин каталитического крекинга или смесь двух или более из них. Предпочтительно нафта содержит нафтеносодержащие углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, парафиновые углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, и ароматические углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, и имеет начальную температуру кипения 80-95°C и конечную температуру кипения 135-180°C.

В настоящем изобретении, если не указано иное, приведенные давления являются абсолютными давлениями.

В контексте настоящего изобретения, в дополнение к тем вопросам, которые указаны явным образом, любой не упомянутый вопрос или вопросы считаются такими же, как и известные в данной области техники, без каких-либо изменений. Кроме того, любой из вариантов осуществления, описанных в настоящем документе, может быть произвольно комбинирован с одним или более другими вариантами осуществления, описанными в данном документе, и полученные в результате технические решения или идеи следует рассматривать как часть первоначального раскрытия или первоначального описания настоящего изобретения, и не следует рассматривать как новые признаки, которые не были раскрыты или не предполагались в настоящем документе, если только специалисту в данной области не будет ясно, что такая комбинация является совершенно неприемлемой.

Все патентные и непатентные документы, цитируемые в данном описании, включая, без ограничения, учебники и журнальные статьи, включены в данное описание посредством ссылки в полном объеме.

Обычно считается, что молекулярные сита L имеют сравнительно небольшой размер пор, и  $C_8^+$  ароматические углеводороды не могут образовываться или конвертироваться внутри их поровых каналов, и таким образом, молекулярные сита L в основном используются в качестве катализаторов для селективной дегидроциклизации  $C_6$ - $C_7$  парафинов. Однако авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что  $C_9^+$  ароматические углеводороды могут быть конвертированы в легкие ароматические углеводороды, такие как БТК, путем эффективного удаления из них боковых алкильных групп в присутствии водорода и катализатора на основе цеолита KL, содержащего платину и специфический модифицирующий металл, что позволило осуществить настоящее изобретение.

Как описано выше, в первом аспекте, в настоящем изобретении предложен способ получения легких ароматических углеводородов из  $C_9^+$  ароматических углеводородов, предусматривающий стадию контактирования  $C_9^+$  ароматического углеводорода с катализатором деалкилирования, содержащим цеолит KL и платину, и нанесенный на него модифицирующий металл, в присутствии водорода, для получе-

ния легкого ароматического углеводорода, при этом модифицирующий металл выбирают из группы, состоящей из металлов группы ПА и редкоземельных металлов.

В предпочтительном варианте осуществления катализатор деалкилирования содержит цеолит KL и нанесенные на него 0,1-1,5 мас.%, предпочтительно 0,3-1,2 мас.% платины, и 0,02-4,0 мас.%, предпочтительно 0,1-3,0 мас.%, модифицирующего металла в расчете на количество цеолита KL, где содержание платины и модифицирующего металла рассчитывают на основе металла. Еще более предпочтительно металл группы ПА выбирают из группы, состоящей из бария и кальция, и редкоземельный металл представляет собой один или более металлов, выбранный из группы, состоящей из La, Ce, Gd, Y, Sm и Yb. Особенно предпочтительно, чтобы средний диаметр зерен цеолита KL составлял 0,1-2 мкм.

Катализатор деалкилирования может быть получен способами, традиционно используемыми в данной области техники. В предпочтительном варианте осуществления катализатор деалкилирования может быть получен способом, предусматривающим стадии: пропитки цеолита KL водным раствором платино-содержащего соединения и соединения, содержащего металл группы ПА и/или редкоземельный металл, с последующей сушкой и прокаливанием. Платиносодержащее соединение представляет собой предпочтительно соединение, содержащее катион Pt, такое как  $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ; соединение, содержащее металл группы ПА и/или редкоземельный металл предпочтительно представляет собой растворимый гидроксид, хлорид или нитрат соответствующего металла, такой как  $BaCl_2$ . Температура сушки предпочтительно составляет 90-150°C, и время сушки составляет предпочтительно 8-24 ч; температура прокаливания составляет предпочтительно 300-400°C, и время прокаливания составляет предпочтительно 2-8 ч.

В предпочтительном варианте осуществления условия деалкилирования включают в себя: температуру 350-490°C, предпочтительно 450-480°C, давление 0,1-4,0 МПа, предпочтительно 0,1-2,0 МПа, более предпочтительно 0,1-0,5 МПа, массовую объемную скорость  $C_9^+$  ароматического углеводорода 1-20 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно 1-10 ч<sup>-1</sup>, молярное отношение водорода к  $C_9^+$  ароматическим углеводородам 0,5-20:1, предпочтительно 1-10:1.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления реакцию деалкилирования можно проводить в одном реакторе или в нескольких (например, 2-3) реакторах, соединенных последовательно, предпочтительно в одном реакторе или двух реакторах, соединенных последовательно, при этом массовая объемная скорость  $C_9^+$  ароматического углеводорода составляет 1-20 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно 1-10 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно 1-5 ч<sup>-1</sup>, и молярное отношение водорода к  $C_9^+$  ароматическому углеводороду составляет 0,5-20:1, предпочтительно 1-10:1, при этом, в случае, когда используют несколько реакторов, массовую объемную скорость рассчитывают относительно общего количества катализатора, используемого во всех реакторах, и молярное отношение водорода к  $C_9^+$  ароматическому углеводороду относится к величине на входе в первый реактор.

Способ в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения применим для получения легких ароматических углеводородов из различного сырья, содержащего  $C_9^+$  ароматические углеводороды, например, сырье может иметь содержание  $C_9^+$  ароматических соединений 20 мас.% или более, 50 мас.% или более, 80 мас.% или более, или 90 мас.% или более.

Во втором аспекте настоящее изобретение предусматривает способ получения легких ароматических углеводородов из сырья, содержащего  $C_9^+$  парафиновые углеводороды, предусматривающий стадии:

1) контактирования сырья, содержащего  $C_9^+$  парафиновый углеводород, с катализатором дегидрирования в присутствии водорода в первой реакционной зоне для осуществления реакции, для дегидроциклизации по меньшей мере части указанного  $C_9^+$  парафинового углеводорода с получением  $C_9^+$  ароматического углеводорода, необязательного отделения полученного продукта, с получением потока, содержащего  $C_9^+$  ароматический углеводород, где указанный катализатор дегидрирования содержит оксид алюминия и нанесенный на него металл группы VIII, металл группы IVA, металл группы TA и галоген;

2) контактирования  $C_9^+$  ароматического углеводородсодержащего потока, полученного на стадии 1), с катализатором деалкилирования в присутствии водорода во второй реакционной зоне для осуществления деалкилирования по меньшей мере части указанного  $C_9^+$  ароматического углеводорода с получением легкого ароматического углеводорода, где указанный катализатор деалкилирования содержит цеолит KL и платину, и нанесенный на него модифицирующий металл, при этом указанный модифицирующий металл выбирают из группы, состоящей из металлов группы ПА и редкоземельных металлов.

В предпочтительном варианте осуществления условия реакции на стадии 1) включают в себя: температуру 400-500°C, предпочтительно 450-480°C, давление 0,1-4,0 МПа, предпочтительно 0,1-2,0 МПа, более предпочтительно 0,1-0,5 МПа, массовую объемную скорость сырья, содержащего  $C_9^+$  парафиновый углеводород, 1-50 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно 1-20 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно 1-10 ч<sup>-1</sup>, молярное отношение водорода к углеводороду 0,5-20:1, предпочтительно 1-10:1.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления первая реакционная зона содержит один реактор или несколько (например, от 2 до 5) реакторов, соединенных последовательно, предпочтительно один реактор или от 2 до 4 реакторов, соединенных последовательно, и, в первой реакционной зоне, массовая объемная скорость сырья, содержащего  $C_9^+$  парафиновый углеводород, может составлять 1-50 ч<sup>-1</sup>,

предпочтительно  $1-20 \text{ ч}^{-1}$ , более предпочтительно  $1-10 \text{ ч}^{-1}$ , и молярное отношение водорода к углеводороду может составлять  $0,5-20:1$ , предпочтительно  $1-10:1$ , при этом, в случае, когда используют несколько реакторов, массовую объемную скорость рассчитывают относительно общего количества катализатора, используемого во всех реакторах первой реакционной зоны, и молярное отношение водорода к углеводороду относится к величине на входе в первый реактор.

Согласно настоящему изобретению стадия 1) позволяет  $\text{C}_9^+$  парафиновому углеводороду (углеводородам) в сырье подвергаться реакции дегидроциклизации с получением  $\text{C}_9^+$  ароматического углеводорода (углеводородов). В то же время, если  $\text{C}_6-\text{C}_8$  нафтеновый углеводород (углеводороды) также присутствует в сырье, стадия 1) может также позволить нафтеновому углеводороду подвергаться реакции дегидрирования и быть направленно конвертированным в легкий ароматический углеводород (углеводороды) с таким же числом атомов углерода. Предпочтительно в катализаторе дегидрирования, применяемом на стадии 1), металл группы VIII выбирают из группы, состоящей из платины, палладия и иридия, металл группы IVA выбирают из группы, состоящей из олова, германия и кремния, металл группы IA выбирают из группы, состоящей из калия, натрия, рубидия и цезия, и галоген выбирают из группы, состоящей из хлора, фтора, брома и йода. Чтобы регулировать реакцию на стадии 1), предпочтительно использовать менее кислый катализатор для подавления реакций дегидроциклизации и гидрокрекинга  $\text{C}_7$  легкого парафинового углеводорода (углеводородов), которые могут содержаться в сырье. В предпочтительном варианте осуществления катализатор дегидрирования содержит носитель из оксида алюминия и, в расчете на количество носителя,  $0,1-2,0 \text{ мас.}\%$  металла группы VIII, предпочтительно платины,  $0,1-2,0 \text{ мас.}\%$  металла группы IVA, предпочтительно олова,  $0,01-0,2 \text{ мас.}\%$  металла группы IA, предпочтительно калия, и  $0,3-5 \text{ мас.}\%$  галогена, предпочтительно хлора, при этом содержание металла и галогена приводятся в расчете на элемент.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления катализатор дегидрирования имеет содержание платины  $0,1-1,0 \text{ мас.}\%$ , содержание олова  $0,1-1,0 \text{ мас.}\%$ , содержание калия  $0,02-0,1 \text{ мас.}\%$ , и содержание хлора  $0,5-1,5 \text{ мас.}\%$ , в расчете на количество носителя из оксида алюминия.

В предпочтительном варианте осуществления удельная поверхность носителя из оксида алюминия составляет  $120-220 \text{ м}^2/\text{г}$ , и более предпочтительно  $140-190 \text{ м}^2/\text{г}$ . Носитель из оксида алюминия может иметь различную форму, например, форму полоски или сферы, предпочтительно форму сферы, с диаметром сфер носителя, составляющим предпочтительно  $1,5-2,0 \text{ мм}$ . Оксид алюминия представляет собой предпочтительно  $\gamma$ -оксид алюминия.

Катализатор дегидрирования может быть получен способами, традиционно используемыми в данной области техники. В предпочтительном варианте осуществления катализатор дегидрирования может быть получен способом, предусматривающим стадии: пропитки носителя из оксида алюминия, содержащего металл группы IVA (например, олово), водным раствором, содержащим соединение платины и галогенид металла группы IA (например, хлорид), подвергания пропитанного твердого вещества сушке, активации водой и хлором, и восстановления для получения целевого катализатора. Предпочтительно платиносодержащее соединение представляет собой хлороплатиновую кислоту.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления в описанном выше способе получения катализатора температура пропитки составляет  $10-50^\circ\text{C}$ , температура сушки составляет  $90-150^\circ\text{C}$  и время сушки составляет предпочтительно  $8-24 \text{ ч}$ . Активацию водой и хлором осуществляют путем обработки высушенного твердого вещества в воздушной атмосфере, содержащей влагу и  $\text{HCl}$ , при температуре предпочтительно  $460-540^\circ\text{C}$ , в течение периода времени предпочтительно  $2-12 \text{ ч}$ , и при молярном отношении вода/ $\text{HCl}$  предпочтительно  $10-100:1$ . Восстановление проводят с использованием восстановительного газа, которым предпочтительно является водород, при температуре восстановления предпочтительно  $480-520^\circ\text{C}$ , в течение периода времени предпочтительно  $2-12 \text{ ч}$ .

Согласно настоящему изобретению стадия 2) позволяет  $\text{C}_9^+$  ароматическому углеводороду в продукте реакции на стадии 1) быть конвертированным в легкий ароматический углеводород путем удаления боковой алкильной группы. В то же время, если  $\text{C}_6-\text{C}_8$  парафиновый углеводород присутствует в продукте реакции на стадии 1), стадия 2) может также позволять  $\text{C}_6-\text{C}_8$  парафиновому углеводороду подвергаться реакции дегидроциклизации и быть направленно конвертированным в легкий ароматический углеводород с таким же числом атомов углерода.

В предпочтительном варианте осуществления условия реакции на стадии 2) включают в себя: температуру  $350-490^\circ\text{C}$ , предпочтительно  $450-480^\circ\text{C}$ , давление  $0,1-4,0 \text{ МПа}$ , предпочтительно  $0,1-2,0 \text{ МПа}$ , более предпочтительно  $0,1-0,5 \text{ МПа}$ , массовую объемную скорость потока, содержащего  $\text{C}_9^+$  ароматический углеводород,  $1-20 \text{ ч}^{-1}$ , предпочтительно  $1-10 \text{ ч}^{-1}$ , и молярное отношение водорода к углеводороду  $0,5-20:1$ , предпочтительно  $1-10:1$ .

В еще одном предпочтительном варианте осуществления вторая реакционная зона содержит один реактор или несколько (например, от 2 до 3) реакторов, соединенных последовательно, предпочтительно один реактор или 2 реактора, соединенных последовательно, и, во второй реакционной зоне, массовая объемная скорость потока, содержащего  $\text{C}_9^+$  ароматический углеводород, может составлять  $1-20 \text{ ч}^{-1}$ , предпочтительно  $1-10 \text{ ч}^{-1}$ , более предпочтительно  $1-5 \text{ ч}^{-1}$ , и молярное отношение водорода к углеводоро-

ду может составлять 0,5-20:1, предпочтительно 1-10:1, при этом, в случае, когда используют несколько реакторов, массовую объемную скорость рассчитывают относительно общего количества катализатора, используемого во всех реакторах второй реакционной зоны, и молярное отношение водорода к углеводороду относится к величине на входе в первый реактор.

В предпочтительном варианте осуществления характеристики катализатора деалкилирования, используемого на стадии 2), соответствуют описанным выше в первом аспекте и не будут здесь описаны подробно.

В предпочтительном варианте осуществления массовое отношение катализатора дегидрирования, применяемого на стадии 1), к катализатору деалкилирования, применяемому на стадии 2), составляет 1:(0,25-5), предпочтительно 1:(1,2-3).

В способе настоящего изобретения реакции для конверсии углеводородов в ароматические углеводороды в указанных выше реакциях на стадии 1) и стадии 2) представляют собой эндотермические реакции, и для поддержания температуры, необходимой для реакций, предпочтительно обеспечить промежуточный нагреватель между первой и второй реакционными зонами и между реакторами, соединенными последовательно в соответствующих реакционных зонах. Реакторы, подходящие для стадий 1) и 2) способа по настоящему изобретению, могут быть реакторами с неподвижным слоем или реакторами с подвижным слоем, предпочтительно реакторами с неподвижным слоем.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления способа настоящего изобретения сырье, содержащее  $C_9^+$  парафиновый углеводород, применяемое на стадии 1), представляет собой нефть, которая может быть выбрана, например, из группы, состоящей из прямогонной нефти, тяжелой нефти гидрокрекинга, гидроочищенного бензина коксования, рафината бензина пиролиза этилена, бензина каталитического крекинга и их смесей. В еще одном предпочтительном варианте осуществления нефть содержит нафтеновые углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, парафиновые углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, и ароматические углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, и имеет начальную температуру кипения 80-95°C и конечную температуру кипения 135-180°C. В соответствии с точностью ректификационного разделения нефть может также содержать небольшое количество  $C_5$  углеводорода (углеводородов), обычно в количестве не более 0,5 мас.%. Для обеспечения того, чтобы конечная температура кипения продукта реакции соответствовала требованиям смешивания бензина, количество углеводородов, содержащих более 11 атомов углерода ( $C_{11}^+$ ), присутствующих в нефти, обычно составляет не более 1 мас.%.

В таком предпочтительном варианте осуществления нефть направляют в первую реакционную зону, и на стадии 1) условия реакции регулируют для осуществления умеренной реакции дегидрирующей конверсии, благодаря чему присутствующие там нафтеновые углеводороды подвергаются реакции дегидрирования с образованием ароматических углеводородов с тем же самым числом атомов углерода, и также  $C_9^+$  парафиновые углеводороды подвергаются реакции дегидроциклизации для конверсии в ароматические углеводороды с тем же самым числом атомов углерода, при этом незначительное количество  $C_7^-$  парафиновых углеводородов подвергается реакции дегидроциклизации или крекинга по мере возможности; далее продукт реакции из первой реакционной зоны непосредственно подают во вторую реакционную зону без разделения,  $C_9^+$  ароматические углеводороды в продукте реакции подвергают удалению боковой алкильной группы на стадии 2) и конвертируют в легкие ароматические углеводороды, такие как БТК, и тем временем непрореагировавшие  $C_6$ - $C_8$  парафиновые углеводороды, присутствующие там, подвергают реакции дегидроциклизации с образованием ароматических углеводородов с соответствующим числом атомов углерода. Способ такого предпочтительного варианта осуществления позволяет конвертировать парафиновые углеводороды в нефть в ароматические углеводороды более эффективно посредством направленной реакции, и деалкилировать  $C_9^+$  ароматические углеводороды с получением легких ароматических углеводородов, таких как БТК, тем самым увеличивая выход легких ароматических углеводородов.

В таком предпочтительном варианте осуществления стадия 1) в основном используется для осуществления дегидрирующей конверсии нефти путем дегидрирования нафтеновых углеводородов, которые являются более реакционноспособными, в нефть с образованием ароматических углеводородов в ходе процесса дегидрирующей конверсии, и регулирования конверсии парафиновых углеводородов, благодаря чему  $C_9^+$  парафиновые углеводороды, которые являются относительно более реакционноспособными, подвергаются реакции дегидроциклизации, тогда как незначительное количество  $C_7^-$  парафиновых углеводородов конвертируются по мере возможности. Во время процесса дегидрирующей конверсии на стадии 1) конверсию  $C_7^-$  парафиновых углеводородов регулируют, и реакцию крекинга легких углеводородов также регулируют, благодаря чему сохраняется содержание  $C_6$ - $C_8$  парафинов, и содержание легких ароматических углеводородов в конечном продукте реакции также увеличивается.

В некоторых других предпочтительных вариантах осуществления нефть подвергают гидроочистке для удаления из нее примесей, таких как мышьяк, свинец, медь, сера и азот, перед направлением в первую реакционную зону, и после гидроочистки нефть, как правило, не содержит олефинов.

В некоторых других предпочтительных вариантах осуществления на стадии 1) степень превращения нафтеновых углеводородов в нефть регулируют на уровне не менее 90 мас.%, и степень превращения

$C_9^+$  парафиновых углеводородов в нефти регулируют на уровне 70-95 мас.%. Предпочтительно, такое регулирование может быть достигнуто с помощью выбора подходящих условий реакции, таких как корректировка температуры реакции или массовой объемной скорости подачи нефти, и т.д., или с помощью изменения содержания металлов группы IA, таких как калий, в катализаторе дегидрирования для корректировки селективности реакции катализатора дегидрирования, и тому подобное.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления на стадии 1) степень превращения нафтеновых углеводородов в нефти регулируют таким образом, чтобы она составляла не менее 90 мас.%, при этом значения степени превращения как  $C_7$ , так и  $C_8$  нафтеновых углеводородов составляют не менее 95 мас.% и степень превращения  $C_6$  нафтеновых углеводородов составляет не менее 70 мас.%. Предпочтительно регулирование может быть достигнуто путем выбора соответствующей температуры реакции или соответствующей объемной скорости подачи нефти, и т.д.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления на стадии 1) степень превращения парафиновых углеводородов в нефти регулируют таким образом, чтобы она составляла не более 60 мас.% при этом степень превращения  $C_6$  парафиновых углеводородов составляет не более 18 мас.% степень превращения  $C_7$  парафиновых углеводородов составляет не более 30 мас.% степень превращения  $C_8$  парафиновых углеводородов составляет не более 70 мас.% и степень превращения  $C_9^+$  парафиновых углеводородов составляет 70-95 мас.%. Предпочтительно регулирование может быть достигнуто путем изменения содержания металлов группы IA, таких как калий, в катализаторе дегидрирования для корректировки селективности реакции дегидроциклизации и тому подобного.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения будут описаны далее со ссылкой на прилагаемые чертежи.

На фиг. 1 представлена принципиальная технологическая схема предпочтительного варианта осуществления способа настоящего изобретения. Как показано на фиг. 1, предварительно гидроочищенную нефть смешивают в трубопроводе 101 с водородом, вводимым по трубопроводу 102, который был компримирован с помощью компрессора циркуляционного водорода, и далее направляют в сырьевой теплообменник 103, где происходит ее теплообмен с продуктом реакции из второй реакционной зоны посредством трубопровода 112, и направляют по трубопроводу 104 в нагреватель 105 сырья; после нагревания смесь направляют в первую реакционную зону 107 по трубопроводу 106 для осуществления реакции в присутствии катализатора дегидрирования, где нафтеновые углеводороды в нефти дегидрируют и конвертируют в ароматические углеводороды,  $C_9^+$  парафиновые углеводороды дегидроциклизируют с образованием  $C_9^+$  ароматических углеводородов. Продукт реакции из первой реакционной зоны 107 направляют в промежуточный нагреватель 109 по трубопроводу 108, нагревают и далее направляют во вторую реакционную зону 111 по трубопроводу 100 для осуществления реакции в присутствии катализатора dealкилирования, где боковую алкильную группу  $C_9^+$  ароматических углеводородов удаляют с образованием легких ароматических углеводородов (таких как БТК), и  $C_6$ - $C_8$  парафиновые углеводороды дегидроциклизируют с образованием легких ароматических углеводородов. Продукт реакции из второй реакционной зоны направляют в сырьевой теплообменник 103 по трубопроводу 112, охлаждают за счет теплообмена с нефтью и далее направляют в газожидкостный сепаратор 114 по трубопроводу 113 для осуществления газожидкостной сепарации. Отделенную жидкую фазу отводят по трубопроводу 117 и подают в установку повторного контакта и разделения продукта для получения легкого ароматического продукта; отделенную газовую фазу делят на две части, одну часть направляют на вход компрессора циркуляционного водорода по трубопроводу 115, компримируют и далее смешивают с сырьевой нефтью из трубопровода 101 через трубопровод 102, и другую часть отводят по трубопроводу 116, направляют в емкость повторного контакта (не показана) после компримирования с помощью компрессора, смешивают и охлаждают с жидкой фазой из трубопровода 117, и снова подвергают разделению путем мгновенного испарения на основе равновесия газ-жидкость, большую часть углеводородов в газовой фазе конденсируют в жидкую фазу, и затем газовую фазу выводят из системы в виде продукта водорода.

В целях упрощения другое оборудование, используемое в указанном выше предпочтительном варианте осуществления способа настоящего изобретения, такое как насос для подачи нефти, воздушный охладитель для продукта реакции, кубовый насос газожидкостного сепаратора и т.д., не показано на фиг. 1.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает следующие технические решения:

1. Способ получения легких ароматических углеводородов из нефти, предусматривающий стадии:

(1) подачи нефти в первую реакционную зону, приведение ее в контакт с катализатором дегидрирования для осуществления реакции дегидрирующей конверсии, для получения степени превращения нафтеновых углеводородов в нефти не менее 90 мас.% и степени превращения  $C_9^+$  парафиновых углеводородов 70-95 мас.%;

(2) подачи продукта реакции из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону, и его контактирование с катализатором dealкилирования для осуществления реакции dealкилирования  $C_9^+$  ароматических углеводородов и реакции дегидроциклизации  $C_6$ - $C_8$  парафиновых углеводородов, для получения легких ароматических углеводородов.

2. Способ по п.1, в котором на стадии (1) степень превращения нафтеновых углеводородов, присутствующих в нефти, составляет не менее 90 мас.% в реакции дегидрирования, при этом степень превращения как  $C_7$ , так и  $C_8$  нафтеновых углеводородов в реакции дегидрирования составляют не менее 95 мас.%, и степень превращения  $C_6$  нафтеновых углеводородов в реакции дегидрирования составляет не менее 70 мас.%.

3. Способ по п.1, в котором на стадии (1) степень превращения парафиновых углеводородов в реакции дегидроциклизации составляет не более 60 мас.% при этом степень превращения  $C_6$  парафиновых углеводородов составляет не более 18 мас.% степень превращения  $C_7$  парафиновых углеводородов составляет не более 30 мас.% и степень превращения  $C_8$  парафиновых углеводородов составляет не более 70 мас.%.

4. Способ по п.1, в котором катализатор дегидрирования, применяемый на стадии (1), содержит носитель из оксида алюминия и, в расчете на количество носителя, 0,1-2,0 мас.% платины, 0,1-2,0 мас.% олова, 0,01-0,2 мас.% металла группы IA, и 0,3-5 мас.% хлора.

5. Способ по п.4, в котором оксид алюминия представляет собой  $\gamma$ -оксид алюминия, и металл группы IA представляет собой калий.

6. Способ по п.1, в котором реакция дегидрирующей конверсии на стадии (1) осуществляется при температуре 400-500°C и давлении 0,1-4,0 МПа.

7. Способ по п.1 или п.6, в котором реакционная зона дегидрирующей конверсии, участвующая в стадии (1), содержит 1-5 реакторов, соединенных последовательно, массовая объемная скорость нефти, подаваемой в реакционную зону дегидрирующей конверсии, составляет 1-50 ч<sup>-1</sup>, и молярное отношение водорода к углеводороду в реакционной зоне дегидрирующей конверсии составляет 0,5-20:1.

8. Способ по п.1, в котором катализатор двалютирования, применяемый на стадии (2), содержит цеолит KL и нанесенные на него 0,1-1,5 мас.% платины и 0,02-4,0 мас.% металла группы IIA в расчете на количество цеолита KL.

9. Способ по п.8, в котором металл группы IIA представляет собой барий или кальций.

10. Способ по п.1, в котором во второй реакционной зоне, участвующей в стадии (2), температура составляет 350-490°C, и давление составляет 0,1-4,0 МПа.

11. Способ по п.1 или п.10, в котором вторая реакционная зона, участвующая в стадии (2), содержит 1-3 реактора, соединенных последовательно, массовая объемная скорость продукта реакции из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону составляет 1-20 ч<sup>-1</sup>, и молярное отношение водорода к углеводороду второй реакционной зоны составляет 0,5-20:1.

12. Способ по п.1, в котором массовое отношение катализатора дегидрирования к катализатору дедалькилирования составляет 1:(0,25-5).

### Примеры

Настоящее изобретение будет далее проиллюстрировано со ссылкой на следующие примеры, но не должно рассматриваться как ограниченное ими.

Примеры получения катализатора.

Пример I-1.

Данный пример иллюстрирует получение катализатора дегидрирования, используемого в настоящем изобретении.

(1) Получение оловосодержащих  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гранул с равномерным распределением олова 100 г порошка гидроксида алюминия (доступного от Sasol Limited, Германия, под торговым названием SB, с содержанием оксида алюминия 72 мас.%) и необходимое количество деионизированной воды перемешивали и суспендировали для получения суспензии с массовым соотношением жидкость/твердое вещество, равным 2,0. 7,5 мл разбавленной азотной кислоты в объемном отношении 1:1, 30 г мочевины и заранее определенное количество раствора SnCl<sub>2</sub> в соляной кислоте добавляли в суспензию для получения содержания Sn в растворе 0,30 мас.% относительно сухой массы оксида алюминия, и перемешивали в течение 1 ч. Добавляли 30 г керосина и 3 г простого полиоксиэтиленового эфира жирного спирта, и полученное перемешивали в течение 1 ч, и подвергали каплеобразованию в масляно-аммиачной колонне. Капли отверждали в аммиачной воде в течение 1 ч, затем отфильтровывали, промывали деионизированной водой 2-3 раза, сушили в течение 6 ч при 60°C, сушили в течение 10 ч при 120°C и прокаливали в течение 4 ч при 680°C на воздухе, при этом содержание влаги в атмосфере для прокаливания составляло 15 об.%, для получения гранулированного носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащего Sn, который имел средний диаметр 1,62 мм, и удельную поверхность, измеренную способом BET, составляющую 165 м<sup>2</sup>/г.

(2) Получение целевого катализатора.

0,5882 г хлороплатиновой кислоты, 0,1526 г хлорида калия, 5,40 г соляной кислоты с концентрацией 37 мас.% и 175 г деионизированной воды готовили в растворе, при этом содержание HCl составляло 2,0 мас.% относительно сухой массы носителя из оксида алюминия. Sn-содержащий  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гранулированный носитель, полученный на стадии (1), пропитывали указанным выше полученным раствором в качестве пропиточного раствора при 25°C в течение 4 ч при соотношении жидкость/твердое вещество 1,8 мл/г. После пропитки пропиточную систему выпаривали досуха с помощью роторного испарителя, полу-

ченное твердое вещество высушивали при 120°C в течение 12 ч и активировали водой и хлором при 510°C в течение 4 ч, при этом молярное отношение воды к HCl в воздухе, используемом для активации, составляло 40:1, далее полученный продукт восстанавливали водородом при 500°C в течение 4 ч с получением катализатора А дегидрирования.

Катализатор А содержал следующие компоненты: 0,27 мас.% Pt, 0,30 мас.% Sn, 0,08 мас.% K, 1,0 мас.% Cl, в расчете на количество носителя из оксида алюминия, при этом содержание каждого элемента измеряли с помощью рентген-флуоресцентного анализа.

Пример I-2.

Данный пример иллюстрирует получение Pt-Ba/KL катализатора деалкилирования, используемого в настоящем изобретении.

(1) Получение матричного компонента для синтеза цеолита KL.

12,08 г Al(OH)<sub>3</sub> (доступного от Aluminum Corporation Of China Limited под торговым названием H-WF-10, аналогично ниже) добавляли к 264,12 мл раствора, содержащего 77,57 г KOH (с чистотой 85,7 мас.% аналогично ниже), и смесь растворяли нагреванием для получения золя алюминия. Золь алюминия добавляли при перемешивании к 435,6 г золя диоксида кремния (содержащего 30 мас.% SiO<sub>2</sub>, с pH 9, аналогично ниже), предварительно нагретого до 50°C, перемешивали в течение 0,5 ч до образования белого геля, и белый гель выдерживали при 30°C в течение 72 ч для получения прозрачного золя в качестве целевого матричного компонента, который имел молярное отношение компонентов K<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=7,9:1:29:430.

(2) Получение носителя цеолита KL.

107 г Al(OH)<sub>3</sub> добавляли к 1100 мл раствора, содержащего 210 г KOH, и растворяли при нагревании для получения золя алюминия. Образующийся в результате золь алюминия и матричный компонент, полученный на стадии (1), добавляли в реакционный котел, содержащий 1200 мл золя диоксида кремния при перемешивании, при этом молярное отношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, входящего в состав матричного компонента, к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> входящего в состав материалов, отличных от матричного компонента, составляло 5:95, продукт реакции перемешивали в течение 0,5 ч с получением реакционной смеси белого геля, которая имела молярное отношение компонентов K<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=2,68:1:10:178.

Белый гель нагревали до 150°C при перемешивании, затем перемешивание останавливали, и полученный продукт подвергали стационарной кристаллизации в течение 72 ч, полученный кристаллизованный продукт быстро охлаждали до 40°C, отделяли центрифугированием, супернатант отбирали, твердое вещество промывали деионизированной водой до тех пор, пока значение pH жидкой фазы не составляло 9-10, и полученное твердое вещество высушивали при 120°C в течение 10 ч для получения цеолита KL, который имел молярное отношение компонентов K<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>=1,2:1:5,6, и средний диаметр зерен составлял 0,3-1,2 мкм.

(3) Получение Pt-Ba/KL катализатора.

1,54 г Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 1,52 г BaCl<sub>2</sub> растворяли в 150 г деионизированной воды, тщательно и равномерно перемешивали для получения пропиточного раствора. Указанный выше пропиточный раствор добавляли в 100 г носителя цеолита KL, полученного на стадии (2), пропитывали в течение 6 ч, затем подвергали ротационному выпариванию досуха, полученное твердое вещество сушили при 120°C в течение 12 ч и прокаливали на воздухе при 350°C в течение 4 ч, с получением Pt-Ba/KL цеолита, обозначенного как катализатор В. Катализатор В имел содержание Pt 1,0 мас.% и содержание Ba 1,0 мас.% в расчете на количество цеолита KL.

Пример I-3.

Данный пример иллюстрирует получение Pt-Ca/KL катализатора деалкилирования, используемого в настоящем изобретении.

1,54 г Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 2,78 г CaCl<sub>2</sub> растворяли в 150 г деионизированной воды, тщательно и равномерно перемешивали для получения пропиточного раствора. Указанный выше пропиточный раствор добавляли к 100 г носителя цеолита KL, полученного в Примере I-2, пропитывали в течение 6 ч, затем подвергали ротационному выпариванию досуха, и полученное твердое вещество сушили при 120°C в течение 12 ч и прокаливали при 350°C в течение 4 ч, с получением Pt-Ca/KL цеолита, обозначенного как катализатор В1. Катализатор В1 имел содержание Pt 1,0 мас.% и содержание Ca 1,0 мас.% в расчете на количество цеолита KL.

Пример I-4.

Данный пример иллюстрирует получение Pt-La/KL катализатора деалкилирования, используемого в настоящем изобретении.

1,54 г Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 1,77 г LaCl<sub>3</sub> растворяли в 150 г деионизированной воды, тщательно и равномерно перемешивали для получения пропиточного раствора. Указанный выше пропиточный раствор добавляли к 100 г носителя цеолита KL, полученного в Примере I-2, пропитывали в течение 6 ч, затем подвергали ротационному выпариванию досуха, и полученное твердое вещество сушили при 120°C в течение 12 ч и прокаливали при 350°C в течение 4 ч, с получением Pt-La/KL цеолита, обозначенного как катализатор В2. Катализатор В2 имел содержание Pt 1,0 мас.% и содержание La 1,0 мас.% в расчете на количество

ство цеолита KL.

Пример I-5.

Данный пример иллюстрирует получение Pt-Ce/KL катализатора деалкилирования, используемого в настоящем изобретении.

1,54 г  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  и 1,76 г  $CeCl_3$  растворяли в 150 г деионизированной воды, тщательно и равномерно перемешивали для получения пропиточного раствора. Указанный выше пропиточный раствор добавляли к 100 г носителя цеолита KL, полученного в Примере I-2, пропитывали в течение 6 ч, затем подвергали ротационному выпариванию досуха, и полученное твердое вещество сушили при 120°C в течение 12 ч и прокаливали при 350°C в течение 4 ч, с получением Pt-Ce/KL цеолита, обозначенного как катализатор B3. Катализатор B3 имел содержание Pt 1,0 мас.% и содержание Ce 1,0 мас.% в расчете на количество цеолита KL.

Пример I-6.

Данный пример иллюстрирует получение Pt-Yb/KL катализатора деалкилирования, используемого в настоящем изобретении.

1,54 г  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  и 1,62 г  $YbCl_3$  растворяли в 150 г деионизированной воды, тщательно и равномерно перемешивали для получения пропиточного раствора. Указанный выше пропиточный раствор добавляли к 100 г носителя цеолита KL, полученного в Примере I-2, пропитывали в течение 6 ч, затем подвергали ротационному выпариванию досуха, и полученное твердое вещество сушили при 120°C в течение 12 ч и прокаливали при 350°C в течение 4 ч, с получением Pt-Yb/KL цеолита, обозначенного как катализатор B4. Катализатор B4 имел содержание Pt 1,0 мас.% и содержание Yb 1,0 мас.% в расчете на количество цеолита KL.

Пример I-7.

Данный пример иллюстрирует получение другого Pt-Ba/KL катализатора деалкилирования, используемого в настоящем изобретении.

1,26 г  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  и 1,52 г  $BaCl_2$  растворяли в 150 г деионизированной воды, тщательно и равномерно перемешивали для получения пропиточного раствора. Указанный выше пропиточный раствор добавляли к 100 г носителя цеолита KL, полученного в Примере I-2, пропитывали в течение 6 ч, затем подвергали ротационному выпариванию досуха, и полученное твердое вещество сушили при 120°C в течение 12 ч и прокаливали при 350°C в течение 4 ч, с получением Pt-Ba/KL цеолита, обозначенного как катализатор B5. Катализатор B5 имел содержание Pt 0,82 мас.% и содержание Ba 1,0 мас.% в расчете на количество цеолита KL.

Пример I-8

Данный пример иллюстрирует получение другого Pt-Ba/KL катализатора деалкилирования, используемого в настоящем изобретении.

0,62 г  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  и 0,30 г  $BaCl_2$  растворяли в 150 г деионизированной воды, тщательно и равномерно перемешивали для получения пропиточного раствора. Указанный выше пропиточный раствор добавляли к 100 г носителя цеолита KL, полученного в Примере I-2, пропитывали в течение 6 ч, затем подвергали ротационному выпариванию досуха, и полученное твердое вещество сушили при 120°C в течение 12 ч и прокаливали при 350°C в течение 4 ч, с получением Pt-Ba/KL цеолита, обозначенного как катализатор B6. Катализатор B6 имел содержание Pt 0,4 мас.% и содержание Ba 0,2 мас.% в расчете на количество цеолита KL.

Сравнительный пример I-1.

Данный сравнительный пример иллюстрирует получение Pt/KL цеолитного катализатора, отличающегося от используемого в настоящем изобретении.

90 г порошка цеолита KL, полученного на стадии (2) примера I-2, равномерно смешивали с 10 г порошка аморфного диоксида кремния, и добавляли к нему соответствующее количество водного раствора гидроксида натрия и замешивали до получения влагосодержания 40 мас.% и затем смесь экструдировали на экструдере и прокаливали при 400°C для получения формованного носителя цеолита KL.

1,14 г  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  растворяли в 150 г деионизированной воды, тщательно и равномерно перемешивали для получения пропиточного раствора. Указанный выше пропиточный раствор добавляли к формованному носителю цеолита KL, пропитывали в течение 6 ч, затем подвергали ротационному выпариванию досуха, полученное твердое вещество сушили при 120°C в течение 12 ч и прокаливали при 350°C в течение 4 ч, для получения Pt/KL цеолита, обозначенного как катализатор R. Катализатор R имел содержание Pt 0,82 мас.% в расчете на количество цеолита KL.

Сравнительный пример I-2.

Данный сравнительный пример иллюстрирует получение Pt/KL цеолитного катализатора, отличающегося от используемого в настоящем изобретении.

Pt/KL цеолитный катализатор получали, как описано в примере I-2, за исключением того, что пропиточный раствор, используемый на стадии (3), не содержал  $BaCl_2$ , и полученный Pt/KL цеолит обозначили как катализатор R1. Катализатор R1 имел содержание Pt 1,0 мас.% в расчете на количество цеолита KL.

Сравнительный пример I-3.

Данный сравнительный пример иллюстрирует получение Pt/KL цеолитного катализатора, отличающегося от используемого в настоящем изобретении.

Pt/KL цеолитный катализатор получали, как описано в примере I-8, за исключением того, что использованный пропиточный раствор не содержал  $\text{BaCl}_2$ , и полученный Pt/KL цеолит обозначили как катализатор R2. Катализатор R2 имел содержание Pt 0,4 мас.% в расчете на количество цеолита KL.

Примеры применения.

Пример II-1.

Данный пример иллюстрирует применение способа в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения.

30 г катализатора В, полученного в примере I-2, загружали в реактор с неподвижным слоем и проводили реакцию dealкилирования с использованием  $\text{C}_9^+$  ароматических углеводородов в качестве сырья. Используемые  $\text{C}_9^+$  ароматические углеводороды получали путем ректификации традиционного риформата, и их свойства и состав приведены в таблицах II-1 и II-2. Температура реакции, давление, массовая объемная скорость и молярное отношение водорода к углеводороду, используемые в данном примере, а также результаты реакции приведены в табл. II-3.

Таблица II-1

Свойства  $\text{C}_9^+$  ароматических углеводородов, использованных в примерах

Показатель	Температура начала кипения	10 об.%	50 об.%	90 об.%	Температура конца кипения
Температура дистилляции, °C	149,8	161,9	167,5	179,9	202,3

Таблица II-2

Состав  $\text{C}_9^+$  ароматических углеводородов, использованных в примерах

Число атомов углерода в углеводороде	Парафиновые углеводороды, % масс.	Нафтеновые углеводороды, % масс.	Ароматические углеводороды, % масс.
$\text{C}_7$	0,02	0,01	0,06
$\text{C}_8$	0,01	0,01	0,58
$\text{C}_9$	0,00	0,00	76,09
$\text{C}_{10}$	0,00	0,00	21,46
$\text{C}_{11}^+$	0,00	0,00	1,76
Всего	0,03	0,02	99,95

Пример II-2.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере II-1, за исключением того, что реактор загружали катализатором В1, полученным в примере I-3, и условия реакции и результаты показаны в табл. II-3.

Пример II-3.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере II-1, за исключением того, что реактор загружали катализатором В2, полученным в примере I-4, и условия реакции и результаты показаны в табл. II-3.

Пример II-4.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере II-1, за исключением того, что реактор загружали катализатором В6, полученным в примере I-8, и условия реакции и результаты показаны в табл. II-3.

Сравнительный пример II-1.

Данный сравнительный пример иллюстрирует результаты, полученные с использованием KL цеолитного катализатора, отличного от катализатора настоящего изобретения.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере II-1, за исключением того, что реактор загружали катализатором R1, полученным в сравнительном примере I-2, и условия реакции и результаты показаны в табл. II-3.

Сравнительный пример II-2

Данный сравнительный пример иллюстрирует результаты, полученные с использованием KL цеолитного катализатора, отличного от катализатора настоящего изобретения.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере II-1, за исключением того, что реактор загружали катализатором R2, полученным в сравнительном примере I-3, и условия реакции и результаты показаны в табл. II-3.

Таблица II-3

Условия реакции и результаты для примеров с II-1 по II-4 и сравнительных примеров с II-1 по II-2

Показатель	Прим. II-1	Прим. II-2	Прим. II-3	Сравн. прим. II-1	Прим. II-4	Сравн. прим. II-2
Температура реакции, °С	470	470	470	470	470	470
Катализатор деалкилирования	В	В1	В2	Р1	В6	Р2
Массовая <sup>объемная</sup> скорость сырья, ч <sup>-1</sup>	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Молярное <sup>отношение</sup> водорода <sup>к</sup> $C_9^+$ ароматическим углеводородам	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
Давление реакции, МПа	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Степень превращения сырья, % масс.	89,43	88,58	86,74	83,68	80,85	78,94
Выход <sup>легких</sup> ароматических углеводородов, % масс.	71,05	69,24	67,85	63,27	61,06	59,19
Селективность продукта по <sup>легким</sup> ароматическим углеводородам, % масс.	79,45	78,17	78,22	75,61	75,52	74,98

Как видно из результатов, приведенных в табл. II-3, когда реакцию деалкилирования осуществляли в соответствии со способом настоящего изобретения с использованием  $C_9^+$  ароматических углеводородов в качестве сырья и катализаторов с одинаковым содержанием Pt, все примеры со II-1 по II-3 с использованием катализаторов В, В1 и В2 показали более высокую степень превращения сырья, и более высокий выход и селективность легких ароматических углеводородов, чем сравнительный пример II-1, тем самым достигается цель - конверсия  $C_9^+$  ароматических углеводородов в легкие ароматические углеводороды в максимально возможной степени; при этом пример II-4 с использованием катализатора В6 также показал повышенную степень превращения сырья и повышенные выход и селективность легких ароматических углеводородов по сравнению со сравнительным примером II-2.

Примеры с III-1 по III-3.

Данные примеры иллюстрируют применение стадии 1) способа в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения.

15 г катализатора А, полученного в примере I-1, загружали в небольшой реактор с неподвижным слоем, и реакцию дегидрирующей конверсии нефти проводили при различных условиях реакции. Свойства и состав использованной нефти приведены в таблицах III-1 и III-2, и условия реакции и результаты примеров приведены в табл. III-3.

Таблица III-1

Свойства нефти, использованной в примерах

Показатель	Температура начала кипения	10 об.%	50 об.%	90 об.%	Температура конца кипения
Температура дистилляции, °С	84	106	121	153	170

Таблица III-2

## Свойства нефти, использованной в примерах

Число атомов углерода в углеводороде	Парафиновые углеводороды, % масс.	Нафтенновые углеводороды, % масс.	Ароматические углеводороды, % масс.
C <sub>5</sub>	0,15	0,03	-
C <sub>6</sub>	3,43	3,17	0,38
C <sub>7</sub>	9,34	10,46	2,76
C <sub>8</sub>	15,92	13,95	6,51
C <sub>9</sub>	10,83	11,37	2,92
C <sub>10</sub>	6,40	1,84	0,16
C <sub>11</sub> <sup>+</sup>	0,38	0	0
Всего	46,45	40,82	12,73

## Сравнительный пример III-1

Данный сравнительный пример иллюстрирует результаты существующих методов непрерывного риформинга.

15 г катализатора С риформинга (доступного от Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd. под торговым названием RC011) загружали в небольшой реактор с неподвижным слоем. Нефть, имеющую свойства и состав, перечисленные в таблицах III-1 и III-2, направляли в реактор для каталитического риформинга. Катализатор С риформинга содержал носитель из гранул  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и имел содержание Pt 0,28 мас.% содержание Sn 0,31 мас.% и содержание хлора 1,10 мас.% в расчете на количество носителя. Температура реакции, давление, массовая объемная скорость и молярное отношение водорода к углеводороду, используемые в данном сравнительном примере, а также результаты реакции приведены в таблицах III-3 и III-4.

Таблица III-3

## Условия реакции и результаты для примеров с III-1 по III-3 и сравнительного примера III-1

Показатель	Прим. III-1	Прим. III-2	Прим. III-3	Сравн. прим. III-1
Температура реакции, °С	460	470	500	520
Давление реакции, МПа	0,45	0,45	0,45	0,45
Массовая объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	2,6	2,6	10,4	2,6
Молярное отношение водорода к углеводороду	6:1	6:1	6:1	6:1
Конверсия C <sub>6</sub> нафтенов, % масс.	74,85	79,73	87,17	94,83
Конверсия C <sub>7</sub> нафтенов, % масс.	96,92	97,58	98,67	98,86
Конверсия C <sub>8</sub> нафтенов, % масс.	96,61	96,97	97,68	99,58
Конверсия C <sub>9</sub> <sup>+</sup> нафтенов, % масс.	90,11	92,88	96,88	99,27
Общая конверсия нафтенов, % масс.	91,95	93,72	96,05	98,09
Конверсия C <sub>6</sub> парафинов, % масс.	12,47	12,80	16,99	36,47
Конверсия C <sub>7</sub> парафинов, % масс.	17,13	23,00	27,73	70,87
Конверсия C <sub>8</sub> парафинов, % масс.	43,91	53,03	67,56	94,97
Конверсия C <sub>9</sub> <sup>+</sup> парафинов, % масс.	71,86	79,60	90,57	99,38
Общая конверсия парафинов, % масс.	42,82	47,83	57,53	76,54
Выход жидкости, % масс.	91,00	90,33	88,64	84,46
Общий выход ароматических соединений, % масс.	59,92	63,45	66,67	70,68
Выход легких ароматических соединений, % масс.	38,86	41,43	43,18	51,96
Выход C <sub>9</sub> <sup>+</sup> ароматических соединений, % масс.	21,06	22,02	23,49	18,72

Из результатов, приведенных в табл. III-3, можно видеть, что при подвергании нефти реакции дегидрирующей конверсии на стадии 1) способа настоящего изобретения, общая степень превращения нафтеновых углеводородов составляет более 90 мас.% степень превращения C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафиновых углеводородов составляет более 70 мас.% но менее 95 мас.% и степень превращения C<sub>7</sub> парафиновых углеводородов составляет менее 28 мас.% в продукте, что указывает на то, что в нефти нафтеновые углеводороды в значительной степени дегидрированы, C<sub>9</sub><sup>+</sup> парафиновые углеводороды дегидроциклизованы и направленно конвертированы в ароматические углеводороды с тем же самым числом атомов углерода, при этом реакции дегидроциклизации и крекинга C<sub>7</sub> парафиновых углеводородов предотвращены.

Примеры с III-4 по III-7.

Данные примеры иллюстрируют применение способа в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения.

В соответствии со схемой, показанной на фиг. 1, нефть, имеющую свойства и состав, показанные в табл. III-1 и табл. III-2, использовали в качестве сырья для осуществления реакции.

15 г катализатора А, полученного в примере 1-1, загружали в реактор а с неподвижным слоем, используемый в первой реакционной зоне 107, 30 г катализатора В, полученного в примере 1-2, загружали в реактор б с неподвижным слоем, используемый во второй реакционной зоне 111, нефть подавали в реактор а с неподвижным слоем для проведения реакции дегидрирующей конверсии, и полученный продукт подавали в реактор б с неподвижным слоем для дальнейшей реакции. Условия реакции и результаты примеров приведены в табл. III-4.

Пример III-8.

Данный пример иллюстрирует результаты применения способа в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения для обработки нефти.

30 г катализатора В, полученного в примере 1-2, загружали в небольшой реактор с неподвижным слоем, и нефть, имеющую свойства и состав, указанные в табл. III-1 и табл. III-2, подавали в реактор для осуществления реакции. Условия реакции и результаты приведены в табл. III-4.

Таблица III-4

Результаты примеров с III-4 по III-8 и сравнительного примера III-1

Показатель	Прим. III-4	Прим. III-5	Прим. III-6	Прим. III-7	Сравн. прим. III-1	Прим. III-8
Температура реакции первой реакционной зоны, °С	470	470	460	500	520	-
Температура реакции второй реакционной зоны, °С	450	470	470	470	-	470
Массовая объемная скорость подачи первой реакционной зоны, ч <sup>-1</sup>	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	-
Массовая объемная скорость подачи второй реакционной зоны, ч <sup>-1</sup>	1,3	1,3	1,3	1,3	-	1,3
Молярное отношение водорода к углеводороду на входе в первую реакционную зону	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
Давление реакции, МПа	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Выход жидкости, % масс.	79,38	75,12	78,77	73,17	84,46	78,92
Общий выход ароматических соединений, % масс.	72,14	71,54	70,99	70,62	70,68	70,87
Выход легких ароматических соединений, % масс.	63,45	66,12	64,77	65,58	51,96	62,76
Выход C <sub>9</sub> <sup>+</sup> ароматических соединений, % масс.	8,69	5,42	6,22	5,04	18,72	8,11
Выход газа, % масс.	20,62	24,88	21,23	26,83	15,54	21,08
Содержание водорода в газе, % масс.	19,56	14,75	18,42	14,06	24,11	16,18
Содержание метана в газе, % масс.	20,52	37,70	30,29	32,49	7,87	39,08
Содержание C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> углеводородов в газе, % масс.	59,92	47,55	51,29	53,45	68,02	44,74

Как можно видеть из результатов, приведенных в табл. III-4, в способе в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения, выход легких ароматических углеводородов значительно возрастает, и выход C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматических углеводородов значительно уменьшается за счет подвергания нефти реакции конверсии в двух последовательно соединенных реакционных зонах, т.е. первой и второй реакционных зонах, по сравнению с существующим процессом непрерывного риформинга сравнительного примера III-1, что позволяет достичь цели получения легких ароматических углеводородов из нефти в максимально возможном количестве, и полученный газ по-прежнему содержит значительное количество водорода.

В то же время, в примере III-8, использующем способ в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения, выход легких ароматических углеводородов значительно возрастает, и выход C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматических углеводородов значительно уменьшается, по сравнению с существующим непрерывным процессом риформинга в сравнительном примере III-1, и таким образом, также достигается цель получения максимально возможного количества легких ароматических углеводородов из нефти, и полученный газ по-прежнему содержит значительное количество водорода. Сравнивая результаты примеров с III-5 по III-

7 с результатами примера III-8, можно видеть, что проведение стадии 1) дегидрирования перед стадией 2) деалкилирования дополнительно повышает выход легких ароматических углеводородов и снижает выход  $C_9^+$  ароматических углеводородов.

Кроме того, как можно видеть из сравнения результатов, приведенных в таблице III-3, и результатов, приведенных в табл. III-4, проведение стадии 2) деалкилирования после стадии 1) дегидрирования может значительно повысить выход легких ароматических углеводородов, и значительно снизить выход  $C_9^+$  ароматических углеводородов.

Пример III-9.

Данный пример иллюстрирует применение способа в соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения.

В соответствии со схемой, показанной на фиг. 1, нефту, имеющую свойства и состав, показанные в табл. III-1 и табл. III-2, использовали в качестве сырья для осуществления реакции.

15 г катализатора А, полученного в примере I-1, загружали в реактор а с неподвижным слоем, используемый в первой реакционной зоне 107, 30 г катализатора В1, полученного в примере I-3, загружали в реактор b с неподвижным слоем, используемый во второй реакционной зоне 111, нефту подавали в реактор а с неподвижным слоем для проведения реакции дегидрирования в условиях реакции примера III-4, и полученный продукт подавали в реактор b с неподвижным слоем для дальнейшей реакции. Условия реакции и результаты данного примера приведены в табл. III-5.

Пример III-10.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере III-9, за исключением того, что реактор b загружали катализатором В2, полученным в примере I-4. Условия реакции и результаты данного примера приведены в табл. III-5.

Пример III-11.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере III-9, за исключением того, что реактор b загружали катализатором В3, полученным в примере I-5. Условия реакции и результаты данного примера приведены в табл. III-5.

Пример III-12.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере III-9, за исключением того, что реактор b загружали катализатором В4, полученным в примере I-6. Условия реакции и результаты данного примера приведены в табл. III-5.

Пример III-13.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере III-9, за исключением того, что реактор b загружали катализатором В5, полученным в примере I-7. Условия реакции и результаты данного примера приведены в таблице III-5.

Сравнительный пример III-2.

Данный сравнительный пример иллюстрирует результаты, полученные с использованием KL цеолитного катализатора, отличного от катализатора настоящего изобретения.

Эксперимент осуществляли, как описано в примере III-9, за исключением того, что реактор b загружали катализатором R, полученным в сравнительном примере I-1. Условия реакции и результаты данного сравнительного примера приведены в табл. III-5.

Таблица III-5

Условия реакции и результаты для примеров с III-9 по III-13 и сравнительного примера III-2

Показатель	Прим. III-9	Прим. III-10	Прим. III-11	Прим. III-12	Прим. III-13	Сравн. прим. III-2
Температура реакции первой реакционной зоны, °С	470	470	470	470	470	470
Катализатор дегидрирования	A	A	A	A	A	A
Температура реакции второй реакционной зоны, °С	470	470	470	470	470	470
Катализатор деалкилирования	B1	B2	B3	B4	B5	R
Массовая объемная скорость подачи первой реакционной зоны, ч <sup>-1</sup>	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Массовая объемная скорость подачи второй реакционной зоны, ч <sup>-1</sup>	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Молярное отношение водорода к углеводороду на входе в первую реакционную зону	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
Давление реакции, МПа	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Выход жидкости, % масс.	75,68	76,25	76,57	76,73	78,61	80,14
Общий выход ароматических соединений, % масс.	71,46	70,88	70,65	70,59	68,72	67,43
Выход легких ароматических соединений, % масс.	65,94	65,23	65,31	65,18	61,79	57,96
Выход C <sub>9</sub> <sup>+</sup> ароматических соединений, % масс.	5,52	5,65	5,34	5,41	6,93	9,47
Выход газа, % масс.	24,32	23,75	23,43	23,27	21,39	19,86

Сравнивая результаты табл. III-5 и табл. III-4, можно видеть, что выходы легких ароматических углеводородов для примеров с III-9 по III-13 значительно выше, чем в существующем способе непрерывного риформинга сравнительного примера III-1, тем самым достигается цель получения максимально возможного количества легких ароматических углеводородов из нефти. По сравнению с примером III-5 замена Ba в катализаторе деалкилирования (катализатор B) на Ca, La, Ce и Yb (соответствующие катализаторы B1, B2, B3 и B4) в примерах с III-9 по III-12 обеспечивает сопоставимые выходы легких ароматических углеводородов и общий выход ароматических углеводородов в продуктах; корректировка содержания Pt в катализаторе деалкилирования с 1,0 мас.% (катализатор B) до 0,82 мас.% (катализатор B5) в примере III-13 снижает выходы легких ароматических углеводородов и общий выход ароматических углеводородов, но выходы легких ароматических углеводородов и общий выход ароматических углеводородов все еще выше, чем значения, полученные в сравнительном примере III-2 с использованием KL цеолитного катализатора (катализатор R), имеющего содержание Pt 0,82 мас.% и образованного связыванием с диоксидом кремния без добавления модифицирующего металла.

Настоящее изобретение подробно описано выше со ссылкой на предпочтительные варианты осуществления, но не предполагает ограничения этими вариантами осуществления. Различные модификации могут быть сделаны в соответствии с идеей изобретения в настоящем изобретении, и эти модификации будут находиться в пределах объема настоящего изобретения.

Следует отметить, что различные технические признаки, описанные в указанных выше вариантах осуществления, могут быть объединены любым подходящим образом без противоречия, и во избежание ненужного повторения различные возможные комбинации не описаны в настоящем изобретении, но такие комбинации также должны находиться в пределах объема настоящего изобретения.

Кроме того, различные варианты осуществления настоящего изобретения могут быть комбинированы произвольным образом при условии, что данная комбинация не выходит за пределы сущности настоящего изобретения, и такие комбинированные варианты осуществления следует рассматривать в качестве раскрытия настоящего изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения легких ароматических углеводородов из C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматических углеводородов, предусматривающий стадию контактирования C<sub>9</sub><sup>+</sup> ароматического углеводорода с катализатором деалкилирования в присутствии водорода для проведения реакции деалкилирования с получением легкого

ароматического углеводорода, где катализатор dealкилирования содержит цеолит KL и платину, а также модифицирующий металл, нанесенный на цеолит KL, и модифицирующий металл выбран из группы, состоящей из металлов группы IIА и редкоземельных металлов.

2. Способ по п.1, в котором катализатор dealкилирования содержит цеолит KL и 0,1-1,5 мас.%, предпочтительно 0,3-1,2 мас.% платины, и 0,02-4,0 мас.%, предпочтительно 0,1-3,0 мас.%, модифицирующего металла в расчете на количество цеолита KL.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор dealкилирования имеет одну или более из следующих характеристик:

металл группы IIА выбран из группы, состоящей из бария и кальция;

редкоземельный металл выбран из группы, состоящей из La, Ce, Gd, Y, Sm и Yb; и/или

средний диаметр зерен цеолита KL составляет 0,1-2 мкм.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором условия реакции dealкилирования включают в себя: температуру 350-490°C, предпочтительно 450-480°C, давление 0,1-4,0 МПа, предпочтительно 0,1-2,0 МПа, более предпочтительно 0,1-0,5 МПа, массовую объемную скорость  $C_9^+$  ароматического углеводорода 1-20 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно 1-10 ч<sup>-1</sup>, и молярное отношение водорода к  $C_9^+$  ароматическому углеводороду 0,5-20:1, предпочтительно 1-10:1.

5. Способ получения легких ароматических углеводородов из сырья, содержащего  $C_9^+$  парафиновые углеводороды, предусматривающий стадии:

1) контактирования сырья, содержащего  $C_9^+$  парафиновый углеводород, с катализатором дегидрирования в присутствии водорода в первой реакционной зоне для осуществления реакции, для дегидроциклизации по меньшей мере части  $C_9^+$  парафинового углеводорода с получением  $C_9^+$  ароматического углеводорода, необязательного отделения полученного продукта с получением потока, содержащего  $C_9^+$  ароматический углеводород, при этом катализатор дегидрирования содержит оксид алюминия и нанесенный на него металл группы VIII, металл группы IVA, металл группы IA и галоген;

2) контактирования потока, содержащего  $C_9^+$  ароматический углеводород, полученный на стадии 1), с катализатором dealкилирования в присутствии водорода во второй реакционной зоне, для dealкилирования по меньшей мере части  $C_9^+$  ароматического углеводорода с получением легкого ароматического углеводорода, при этом катализатор dealкилирования содержит цеолит KL и платину, а также нанесенный на него модифицирующий металл, при этом модифицирующий металл выбран из группы, состоящей из металлов группы IIА и редкоземельных металлов.

6. Способ по п.5, в котором катализатор dealкилирования стадии 2) содержит цеолит KL и 0,1-1,5 мас.%, предпочтительно 0,3-1,2 мас.% платины, и 0,02-4,0 мас.%, предпочтительно 0,1-3,0 мас.%, модифицирующего металла в расчете на количество цеолита KL.

7. Способ по п.5 или 6, в котором катализатор dealкилирования имеет одну или более из следующих характеристик:

металл группы IIА выбран из группы, состоящей из бария и кальция; редкоземельный металл выбран из группы, состоящей из La, Ce, Gd, Y, Sm и Yb; и/или средний диаметр зерен цеолита KL составляет 0,1-2 мкм.

8. Способ по любому из пп.5-7, в котором:

в катализаторе дегидрирования, применяемом на стадии 1), металл группы VIII выбран из группы, состоящей из платины, палладия и иридия, металл группы IVA выбирают из группы, состоящей из олова, германия и кремния, металл группы IA выбирают из группы, состоящей из калия, натрия, рубидия и цезия, и галоген выбран из группы, состоящей из хлора, фтора, брома и йода;

предпочтительно катализатор дегидрирования, применяемый на стадии 1), содержит носитель из оксида алюминия и, в расчете на количество носителя из оксида алюминия, 0,1-2,0 мас.%, предпочтительно 0,1-1,0 мас.% металла группы VIII, такого как платина, 0,1-2,0 мас.%, предпочтительно 0,1-1,0 мас.% металла группы IVA, такого как олово, 0,01-0,2 мас.%, предпочтительно 0,02-0,1 мас.%, металла группы IA, такого как калий, и 0,3-5 мас.%, предпочтительно 0,5-1,5 мас.%, галогена, такого как хлор.

9. Способ по п.8, в котором носитель из оксида алюминия представляет собой носитель из  $\gamma$ -оксида алюминия, предпочтительно катализатор дегидрирования имеет содержание платины 0,1-1,0 мас.%, содержание олова 0,1-1,0 мас.%, содержание калия 0,02-0,1 мас.%, и содержание хлора 0,5-1,5 мас.%, в расчете на количество носителя из оксида алюминия.

10. Способ по любому из пп.5-9, в котором условия реакции на стадии 1) включают в себя: температуру реакции 400-500°C, предпочтительно 450-480°C, давление реакции 0,1-4,0 МПа, предпочтительно 0,1-2,0 МПа, более предпочтительно 0,1-0,5 МПа, массовую объемную скорость сырья, содержащего  $C_9^+$  парафиновый углеводород, 1-50 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно 1-20 ч<sup>-1</sup>, более предпочтительно 1-10 ч<sup>-1</sup>, и молярное отношение водорода к углеводороду 0,5-20:1, предпочтительно 1-10:1.

11. Способ по любому из пп.5-10, в котором условия реакции на стадии 2) включают в себя: температуру 350-490°C, предпочтительно 450-480°C, давление 0,1-4,0 МПа, предпочтительно 0,1-2,0 МПа, более предпочтительно 0,1-0,5 МПа, массовую объемную скорость потока, содержащего  $C_9^+$  ароматический углеводород, 1-20 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно 1-10 ч<sup>-1</sup>, молярное отношение водорода к углеводороду 0,5-

20:1, предпочтительно 1-10:1.

12. Способ по любому из пп.5-11, в котором массовое отношение катализатора дегидрирования, применяемого на стадии 1), к катализатору деалкилирования, применяемому на стадии 2), составляет 1:(0,25-5), предпочтительно 1:(1,2-3).

13. Способ по любому из пп.5-12, в котором сырье, содержащее  $C_9^+$  парафиновый углеводород, представляет собой нефть, предпочтительно нефть выбрана из группы, включающей прямогонную нефть, тяжелую нефть гидрокрекинга, гидроочищенный бензин для коксования, рафинат бензина пиролиза этилена, бензин каталитического крекинга и их смеси, более предпочтительно нефть содержит нафтеновые углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, парафиновые углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, и ароматические углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, и имеет начальную температуру кипения 80-95°C и конечную температуру кипения 135-180°C.

14. Способ по п.13, дополнительно предусматривающий, перед стадией 1), стадию подвергания нефти гидроочистке для удаления содержащихся в ней примесей мышьяка, свинца, меди, серы и азота.

15. Способ по п.13 или 14, в котором реакцию на стадии 1) регулируют таким образом, чтобы степень превращения нафтенового углеводорода в нефти составляла не менее 90 мас.%, и степень превращения  $C_9^+$  парафинового углеводорода составляла 70-95 мас.%.  
16. Способ по любому из пп.13-15, в котором реакцию на стадии 1) регулируют таким образом, чтобы степень превращения нафтенового углеводорода в нефти составляла не менее 90 мас.%, при этом степень превращения как  $C_7$ , так и  $C_8$  нафтеновых углеводородов составляют не менее 95 мас.%, и степень превращения  $C_6$  нафтенового углеводорода составляет не менее 70 мас.%.  
17. Способ по любому из пп.13-16, в котором реакцию на стадии 1) регулируют таким образом, чтобы степень превращения парафинового углеводорода в нефти составляла не более 60 мас.%, при этом степень превращения  $C_6$  парафинового углеводорода составляла не более 18 мас.%, степень превращения  $C_7$  парафинового углеводорода составляла не более 30 мас.%, степень превращения  $C_8$  парафинового углеводорода составляла не более 70 мас.%, и степень превращения  $C_9^+$  парафинового углеводорода составляла 70-95 мас.%.  
18. Способ по любому из пп.13-17, в котором сырье, содержащее  $C_9^+$  парафиновый углеводород, представляет собой нефть, предпочтительно нефть выбрана из группы, включающей прямогонную нефть, тяжелую нефть гидрокрекинга, гидроочищенный бензин для коксования, рафинат бензина пиролиза этилена, бензин каталитического крекинга и их смеси, более предпочтительно нефть содержит нафтеновые углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, парафиновые углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, и ароматические углеводороды, имеющие 6-12 атомов углерода, и имеет начальную температуру кипения 80-95°C и конечную температуру кипения 135-180°C.

