

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202392643 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.07.30

(22) Дата подачи заявки  
2022.03.17

(51) Int. Cl. *C10G 47/18* (2006.01)  
*B01J 29/068* (2006.01)  
*B01J 29/076* (2006.01)  
*B01J 29/74* (2006.01)  
*B01J 29/78* (2006.01)  
*C10G 47/20* (2006.01)  
*C10G 45/62* (2006.01)  
*C10G 45/64* (2006.01)

(54) ПОЛУЧЕНИЕ МОНОАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(31) 21164478.6

(32) 2021.03.24

(33) EP

(86) PCT/EP2022/056966

(87) WO 2022/200164 2022.09.29

(71) Заявитель:

САБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ  
Б.В. (NL); КИНГ ФАД  
ЮНИВЕРСИТИ ОФ ПЕТРОЛИУМ  
ЭНД МИНЕРАЛЗ (SA)

(72) Изобретатель:

Али Саид Ахмед, Куреши Зияуддин  
Шахабуддин, Аль-Навад Халид  
Джафар, Айтани Абдулла Мохаммед,  
Аль-Хаттаф Сулайман Салех  
(SA), Аль-Мутайри Абдулкарим,  
Альмажнуни Халид, Алийссер Набил,  
Ратхинам Джотхи Махалингам (IN)

(74) Представитель:

Билык А.В., Поликарпов А.В.,  
Соколова М.В., Путинцев А.И.,  
Черкас Д.А., Игнатьев А.В., Дмитриев  
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Способ преобразования сырья, содержащего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды, включающий предоставление катализатора гидрокрекинга, содержащего цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например от 9 до 12 нанометров, и от более 3 до 15 массовых процентов, например от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга, и приведение сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода для получения потока продуктов реакции, содержащих моноароматические углеводороды, преобразованные из дициклопентадиена.

A1

202392643

202392643

A1

## **Получение моноароматических углеводородов из углеводородного сырья**

### **Уровень техники**

Каталитический крекинг олефинового углеводородного сырья может приводить к образованию множества углеводородов (например,  $C_{5+}$  алкенов; низших алкенов, таких как этилен и пропилен;  $C_4$  алканов и топливного газа). Часть лигроинового продукта крекинга может находиться в жидкой форме, которая может включать пиролизный бензин (например, включающий бензол, толуол и ксилолы) и пиролизное масло (например, включающее  $C_{9+}$  углеводороды). Пиролизный бензин (PyGas) можно гидрировать посредством одно- или двухступенчатой гидроочистки для удаления диолефинов, олефинов и серы. Гидрированный PyGas можно смешивать с бензином или фракционировать для извлечения более ценных БТК (бензола, толуола и ксилолов). Рафинат или пиролизное масло (PyOil), содержащее более тяжелые ( $C_{9+}$ ) углеводороды, обычно можно утилизировать как малоценное топливное масло.

Существует интерес к конверсии углеводородного сырья (например, сырья, включающего  $C_{9+}$  углеводороды, такого как дициклопентадиен) в моноароматические углеводороды (например, БТК).

На эти и другие недостатки и возможности улучшения направлены процессы, способы и катализаторы по настоящему изобретению.

### **Краткое описание изобретения**

Настоящее изобретение предлагает улучшенные процессы, способы и катализаторы для конверсии углеводородного сырья (например, такого сырья, как PyOil, включающие  $C_{9+}$  углеводороды, такие как дициклопентадиен и его производные) в моноароматические углеводороды (например, БТК). Более конкретно, настоящее изобретение в различных аспектах предлагает преимущественные способы селективной конверсии  $C_{9+}$  углеводородов (например, дициклопентадиена) в высокоценные моноароматические углеводороды (например, БТК).

Настоящее изобретение обеспечивает способ конверсии сырья, включающего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды путем использования катализатора гидрокрекинга, включающего цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например, от 9 до 12 нанометров, и от более 3 до 15 массовых процентов, например, от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама,

никеля, кобальта, платины, палладия или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга, и приведение сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода для получения потока продуктов реакции, включающего моноароматические углеводороды, преобразованные из дициклопентадиена. Сырье и поток продуктов реакции могут включать инден или его производное, нафталин или его производное, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из вышеперечисленных соединений.

Настоящее изобретение также обеспечивает способ конверсии сырья, включающего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды путем приведения сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода в зоне реакции гидрокрекинга при давлении от 500 до 3500 килопаскалей, температуре от 200 до 500°C и часовой объемной скорости жидкости от 0,5 до 6 часов<sup>-1</sup>, например, давлении от 1000 до 3000 килопаскалей, температуре от 250 до 450°C и часовой объемной скорости жидкости от 1 до 5 часов<sup>-1</sup>, или давлении от 1500 до 2500 килопаскалей, температуре от 300 до 400°C и часовой объемной скорости жидкости от 2 до 4 часов<sup>-1</sup>, для превращения по меньшей мере части дициклопентадиена в моноароматические углеводороды и получения потока промежуточных продуктов, включающий преобразованные моноароматические углеводороды, преобразованные из дициклопентадиена, инден или его производное, нафталин или его производное или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений, где катализатор гидрокрекинга включает цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например, от 9 до 12 нанометров, и более 3-15 массовых процентов, например, от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга. Способ дополнительно включает приведение по меньшей мере части потока промежуточного продукта в контакт с катализатором селективного раскрытия кольца в присутствии водорода в зоне реакции селективного раскрытия кольца при давлении от 1000 до 15000 килопаскалей и при температуре от 100 до 700°C, например, от 3000 до 13000 килопаскалей и от 200 до 600°C или от 5 000 до 10000 килопаскалей и от 300 до 500°C, для превращения по меньшей мере части индена или его производного, нафталина или его производного, или сочетания, содержащего по меньшей мере одно из вышеперечисленных соединений в дополнительные моноароматические углеводороды, где катализатор селективного раскрытия кольца включает цеолитовый носитель, имеющий молярное отношение

диоксида кремния к оксиду алюминия от 25 до 100, например, от 30 до 45, от 33 до 42 или от 35 до 40, и от 0,01 до 20 массовых процентов, например, от 0,05 до 18 массовых процентов или от 0,1 до 15 масс.% металла, нанесенного путем пропитки на цеолитовый носитель катализатора селективного раскрытия кольца, в расчете на общую массу катализатора селективного раскрытия кольца, причем металл включает молибден, вольфрам, никель, кобальт, платину, палладий или сочетание, включающее по меньшей мере один из указанных элементов.

Настоящее изобретение также обеспечивает интегрированный способ конверсии сырья, включающего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды путем приведения сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода в зоне реакции гидрокрекинга при давлении, обеспечивающем конверсию по меньшей мере части дициклопентадиена в моноароматические углеводороды, для получения потока промежуточных продуктов, включающего моноароматические углеводороды, преобразованные из дициклопентадиена, инден или его производное, нафталин или его производное, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений, где катализатор гидрокрекинга включает цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например, от 9 до 12 нанометров, и от более 3 до 15 массовых процентов, например, от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга, и приведение по меньшей мере части потока промежуточных продуктов в контакт с катализатором селективного раскрытия кольца в присутствии водорода в зоне реакции селективного раскрытия кольца для превращения по меньшей мере части индена или его производного, нафталина или его производного или сочетания, включающего по меньшей мере одно из указанных соединений, в дополнительные моноароматические углеводороды, где зона реакции гидрокрекинга и зона реакции селективного раскрытия кольца находятся в одном реакторе.

Вышеописанные и другие признаки проиллюстрированы в нижеследующем подробном описании.

Предусматривается любая комбинация или перестановка аспектов. Дополнительные преимущества, функции и применение процессов, способов и катализаторов по настоящему изобретению станут очевидными из последующего описания.

### Подробное описание

Аспекты, раскрытые в настоящем документе, иллюстрируют преимущественные способы селективной конверсии углеводородного сырья (например, сырья, включающего  $C_{9+}$  углеводороды, такие как дициклопентадиен) в высокоценные моноароматические углеводороды (например, БТК). Однако следует понимать, что раскрытые аспекты являются лишь примерами настоящего изобретения, которое может быть воплощено в различных формах. Следовательно, подробности, раскрытые в этом документе со ссылкой на приведенные в качестве примеров способы, не следует считать ограничивающими.

Настоящее изобретение обеспечивает преимущественные способы селективного преобразования углеводородного сырья (например, такого сырья, как PyOil, включая  $C_{9+}$  углеводороды, такие как дициклопентадиен и его производные) в высокоценные моноароматические углеводороды (например, БТК). Способы по настоящему изобретению могут повысить степень конверсии дициклопентадиена, а также выход моноароматических углеводородов (МАУ), селективность по МАУ, выход БТК, селективность по БТК или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных преимуществ.

По сравнению с дициклопентадиеном и его производными, инден и его производные и нафталин и его производные относительно стабильны и могут потребовать жестких условий для селективного раскрытия кольца. Следует отметить, что при использовании подходящего катализатора и жестких условий процесса для прямой одновременной конверсии дициклопентадиена и его производных, индена и его производных и нафталина и его производных могут возникнуть нежелательные реакции дициклопентадиена и его производных (например, образование нежелательных циклоалканов и  $C_{1-4}$  газообразных углеводородов). Соответственно, может быть трудно достичь высокой степени конверсии  $C_{9+}$  углеводородов (например, дициклопентадиена и его производных, индена и его производных и нафталина и его производных) в углеводородном сырье, а также высокой селективности по моноароматическим углеводородам. Желательной является максимальная конверсия дициклопентадиена и его производных в моноароматические углеводороды при минимизации или предотвращении образования нежелательных циклоалканов и  $C_{1-4}$  газообразных углеводородов и поддержании высокой степени конверсии  $C_{9+}$  углеводородов.

В настоящем изобретении неожиданно было обнаружено, что двухстадийная обработка углеводородного сырья, включающего дициклопентадиен, улучшает общую конверсию, а также выход и селективность относительно МАУ и БТК. На стадии гидрокрекинга преобразуют дициклопентадиен и его производные и получают

моноароматические углеводороды; затем следует стадия селективного раскрытия кольца для превращения индена и его производных и нафталина и его производных, и увеличения количества МАУ и БТК и максимального увеличения содержания МАУ и БТК.

Термин «C<sub>n</sub> углеводород», где n представляет собой положительное целое число, например, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, используемый в этом документе, означает углеводород, имеющий n количество атомов углерода на молекулу. Термин «C<sub>n+</sub> углеводород», где n представляет собой положительное целое число, например, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, используемый в этом документе, означает углеводород, имеющий n или более атомов углерода на молекулу.

Типичное сырье, например, углеводородное сырье, включает C<sub>9+</sub> углеводороды, но их количество может варьироваться в зависимости от источника (источников) сырья. Например, углеводородное сырье может представлять собой PyOil, которое можно получать из побочных продуктов (например, C<sub>9+</sub> углеводородные фракции каталитического риформинга и парового крекинга для производства этилена/пропилена) таких процессов, как каталитический риформинг, паровой крекинг или пиролиз для производства этилена/пропилена. Пиролизное масло может представлять собой синтетический, жидкий, неископаемый топливный продукт, получаемый посредством пиролиза (например, термического разложения и деструктивной перегонки) биомассы, которая является биологическим материалом, полученным из живых или недавно живших организмов. Когда оно получено из биомассы, пиролизное масло также известно как пиролизное масло биомассы, бионефть, сырая бионефть, биомасло, древесное пиролизное масло, древесное масло, жидкая древесина, жидкость пиролиза биомассы или пиролигенная смола. Пиролизное масло также может быть получено из источника, не являющегося биомассой, с использованием основных материалов, не содержащих биомассу, таких как резиновые шины, термопласты (включая пластмассовые бытовые отходы) и автомобильные отходы. PyOil также можно получать из смешанных пластмассовых отходов путем пиролиза.

Точные характеристики и состав пиролизного масла могут варьироваться в зависимости от метода проводимого пиролиза и природы сырья. Например, пиролизное масло может включать алифатические углеводороды, имеющие пять или более атомов углерода (например, 2-метилпентен), нафтены, олефины, C<sub>8</sub> ароматические углеводороды, такие как этилбензол, C<sub>9</sub> ароматические углеводороды (например, параэтилтолуол, метаэтилтолуол, ортоэтилтолуол, псевдокумол, мезитилен, гемимеллитен, n-пропилбензол, индан, сочетание, включающая по меньшей мере одно из указанных соединений или т.п.), БТК (бензол, толуол, ксилолы), дициклопентадиен и его

производные (например, дигидродициклопентадиен, метилдициклопентадиен, тетрагидродициклопентадиен, диметилдициклопентадиен, гексагидро-4,7-метаноинден или т.п.), полиароматические углеводороды, включая  $C_{9+}$  ароматические углеводороды, например, инден и его производные (например, метилинден, октагидро-4,7-метаноинден или т.п.), нафталин и его производные (например, метилнафталин, дигидронафталин, диметилнафталин, фенилнафталин, бутилтетрагидронафталин, диметилтетрагидронафталин, метилдекагидронафталин, триметилдигидронафталин или т.п.) или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений. Другие углеводороды, которые могут присутствовать, включают, помимо прочего, метилциклопентен, метилфенилциклопентан, 1,3-циклогексадиен, изопропилметилциклогексан, диметил-1,3-циклопентадиен, фенилацетилен, стирол, этилтолуол, аллилбензол, н-пропилбензол,  $\alpha$ -метилстирол, пропенилбензол, циклогексилбензол, циклопентилбензол, диметилгексенилбензол, метилгексенилбензол, триметилбензолы, такие как мезитилен (1,3,5-триметилбензол), гемимеллитен (1,2,3-триметилбензол) и псевдокумол (1,2,4-триметилбензол), тетраметилбензол, такой как дурен (1,2,4,5-тетраметилбензол), винилтолуол, индан, трициклодецен, бициклододецен, фенилбутен, трициклоундецен, метилтрициклодецен, метилтрициклоундецен, этилтрициклодецен, этил/эндо-трициклодекан, 3-метил-экзо/эндо-трициклодекан, 2-метил-транс-декалин, пентилбициклогептан, бифенил, 2-фенилнорборнен, бифенилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, терфенил или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений.

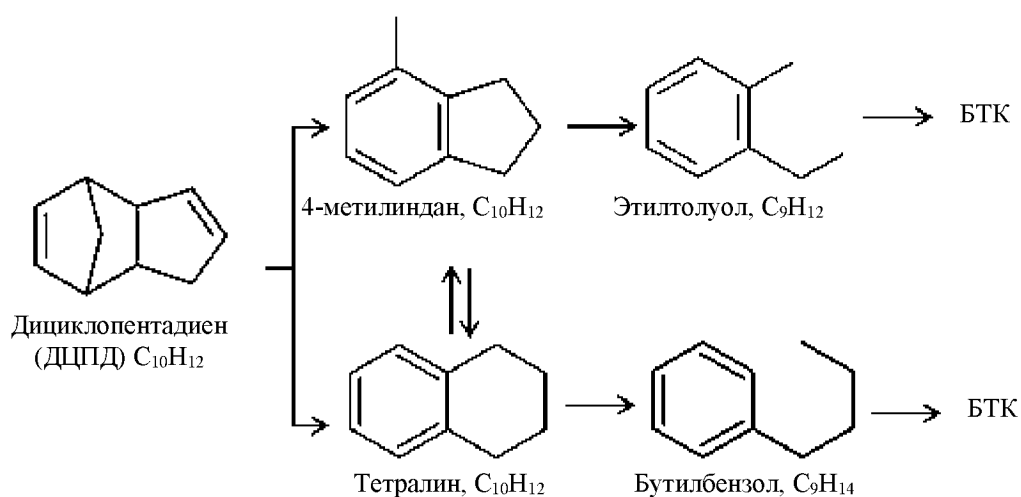
Углеводородное сырье может включать любое подходящее количество  $C_{9+}$  углеводородов. Например, углеводородное сырье может включать от 10 до 95 массовых процентов (масс.%)  $C_{9+}$  углеводородов, или от 20 до 90 масс.%  $C_{9+}$  углеводородов, или от 30 масс.%  $C_{9+}$  углеводородов до 85 масс.%  $C_{9+}$  углеводородов или от 40 до 80 масс.%  $C_{9+}$  углеводородов, исходя из общей массы углеводородного сырья.

Например, углеводородное сырье может включать  $C_{9+}$  углеводороды, которые содержат, исходя из общей массы углеводородного сырья, более 35 масс.%, например, более 40 масс.% или более 45 масс.% дициклопентадиена и его производных, например, от 35 до 55 масс.%, или от 35 до 50 масс.%, или от 40 до 55 масс.%, или от 40 до 50 масс.% дициклопентадиена и его производных; от 10 до 30 масс.%, например, от 10 до 25 масс.% или от 15 до 30 масс.%, или от 15 до 25 масс.% индена и его производных, и от 5 до 20 масс.%, например, от 5 до 16 масс.%, или от 8 до 20 масс.%, или от 8 до 16 масс.%, нафталина и его производных.

В одном аспекте углеводородное сырье может представлять собой PyOil, включающее от 40 до 55 масс.% дициклопентадиена и его производных, от 15 до 25 масс.% индена и его производных, от 10 до 20 масс.% нафталина и его производных и от 10 до 20 масс.% моноароматических углеводородов.

Используемые здесь фразы «и его производные» и «или его производное» относятся к производному, которое может присутствовать, например, в данном потоке. Фразы «и его производные» и «или его производное» не должны предполагать или подразумевать, что производное обязательно присутствует.

Тяжелые ( $C_{10}$ ) ароматические углеводороды, такие как 4-метилиндан, тетралин или сочетание, содержащее по меньшей мере одно из указанных соединений, могут быть образованы из дициклопентадиена посредством гидрокрекинга мостиковой связи С-С с последующим дегидрированием, изомеризацией, гидрокрекингом, или сочетания, содержащего по меньшей мере одну из указанных реакций, с образованием БТК, как показано в приведенном ниже механизме реакции:



Согласно механизму реакции, моноциклические ароматические соединения могут образовываться через бициклические промежуточные соединения посредством разрыва связи С-С бициклических соединений, таких как метилиндан и тетралин, которые могут быть получены в результате разрыва мостиковой связи С-С дициклопентадиена, а не через циклопентан и н-пентан. Селективность относительно БТК может зависеть как от кислотности цеолита, так и от гидрирующей активности металла, нанесенного путем пропитки на цеолит.



Для увеличения выхода БТК можно ускорить гидрокрекинг связи С-С тяжелых ароматических углеводородов. В принятых условиях может преобладать кислотный катализ.

В присутствии высокореакционноспособного дициклопентадиена конверсия индена и его производных и нафталина и его производных может быть затруднена, например, из-за конкурентной адсорбции и реакций. Если для прямой конверсии дициклопентадиена, а также индена и его производных и нафталина и его производных используют сильный катализатор и жесткие условия процесса, могут происходить нежелательные реакции дициклопентадиена и его производных, приводящие к образованию насыщенных углеводородов и  $C_{1-4}$  углеводородов. Соответственно, может быть трудно достичь селективного превращения индена и его производных и нафталина и его производных в углеводородном сырье в моноароматические углеводороды. Вариантом выхода из этой ситуации является преобразование вначале дициклопентадиена и его производных в углеводородном сырье в основном в моноароматические углеводороды и в некоторое количество индена и его производных.

Дициклопентадиен, будучи диеном, является высокореакционноспособным компонентом, который может реагировать по-разному. Напротив, инден и его производные и нафталин и его производные относительно стабильны, и для селективного раскрытия кольца могут подходить жесткие условия. В присутствии дициклопентадиена конверсия индена и его производных и нафталина и его производных может быть затруднена из-за конкурентной адсорбции и реакций. Если для прямой одновременной конверсии дициклопентадиена, а также индена и его производных и нафталина и его производных используют сильный катализатор и жесткие условия процесса, происходят нежелательные реакции дициклопентадиена и его производных. Соответственно, может быть трудно достичь высокой конверсии  $C_{9+}$  компонентов углеводородного сырья, а также высокой селективности по моноароматическим углеводородам.

Неожиданно было обнаружено, что дициклопентадиен и его производные можно сначала превратить в требуемые продукты, такие как моноароматические углеводороды и инден и его производные. Таким образом, предложен двухстадийный подход к обработке. На первой стадии способа катализатор и условия процесса можно поддерживать благоприятными для максимальной конверсии дициклопентадиена и его производных. На первой стадии способа можно получить моноароматические углеводороды и некоторое увеличение количества тяжелых ароматических углеводородов в результате конверсии дициклопентадиена.

Материал, подаваемый на вторую стадию способа, может включать моноароматические углеводороды, тяжелые ароматические углеводороды (такие как инден и его производные, нафталин и его производные или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений) и некоторое количество насыщенных углеводородов. Относительно высокое давление водорода и температура от 370 до 400°C могут обеспечить требуемые результаты на второй стадии способа. Дициклопентадиен и его производные, присутствующие в подаваемом материале, могут быть преобразованы в насыщенные углеводороды или C<sub>1-4</sub> газообразные углеводороды. Следовательно, желательно, чтобы содержание дициклопентадиена и его производных в материале, подаваемом на вторую стадию способа, было насколько возможно низким. Желательно, чтобы условия процесса и катализатор второй стадии способа были направлены на селективное раскрытие кольца индена и его производных и нафталина и его производных. Благодаря такому подходу выход моноароматических углеводородов может быть максимально увеличен.

На первой стадии способа (например, гидрокрекинг) желательной реакцией является конверсия дициклопентадиена и его производных в моноароматические углеводороды, а также в инден и его производные, нафталин и его производные или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений. Нежелательные реакции включают превращение дициклопентадиена и его производных в неароматические углеводороды, C<sub>1-4</sub> углеводороды или их сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений, и образование кокса.

Гидрокрекинг можно проводить при давлении от 1000 до 15000 килопаскалей (кПа) и при температуре от 100 до 700°C, например, от 3000 до 13000 кПа и от 200 до 600°C или от 5000 до 10000 кПа и от 300 до 500°C. Например, гидрокрекинг можно проводить путем приведения сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода при давлении от 500 до 3500 кПа, температуре от 200 до 50°C и часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ) от 0,5 до 6 час<sup>-1</sup>, например, при давлении от 1000 до 3000 кПа, температуре от 250 до 450°C и ЧОСЖ от 1 до 5 час<sup>-1</sup>, или при давлении от 1500 до 2500 кПа, температуре от 300 до 400°C и ЧОСЖ от 2 до 4 час<sup>-1</sup>.

Принимая во внимание средний критический диаметр ароматических углеводородов в сырье, можно соответствующим образом выбрать цеолит с требуемым диаметром полости пор и кислотностью. Цеолиты, такие как морденит, Y-цеолит или β-цеолит, например, крупнопористые цеолиты, могут обеспечивать относительно легкую диффузию дициклопентадиена и его производных и обеспечивать достаточное пространство для получения моноароматических углеводородов посредством

последовательных реакций дегидрирования и крекинга, исключая при этом инден и его производные, нафталин и его производные или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений. В одном аспекте цеолит может иметь средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров (нм), например от 9 до 12 нм. В одном аспекте цеолит включает Y-цеолит.

Гидрирующую активность и кислотность катализатора гидрокрекинга можно регулировать путем соответствующего выбора типа, количества или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных параметров, металла, наносимого путем пропитки на цеолит. Например, катализатор гидрокрекинга может включать, например, от более 3 до 15 масс.%, например, от 5 до 15 масс.% молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолит. В одном аспекте катализатор гидрокрекинга включает молибден, нанесенный путем пропитки на цеолит. В одном аспекте катализатор гидрокрекинга может включать молибден и никель, нанесенные путем пропитки на цеолит.

Металл может быть введен на цеолитовый носитель катализатора гидрокрекинга путем пропитки по влагоемкости. Металл может присутствовать на поверхности цеолитового носителя катализатора гидрокрекинга в виде оксида металла вследствие пропитки по влагоемкости. Напротив, металл, введенный, например, гидротермальным синтезом или ионным обменом, присутствует в катионной форме.

Кислотность катализатора гидрокрекинга можно регулировать путем соответствующего выбора молярного отношения диоксида кремния к оксиду алюминия в цеолите. Например, цеолит может иметь молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 10 до 40, например, от 15 до 40 или от 15 до 35. Цеолит может иметь общий объем пор менее 0,25 см<sup>3</sup>/г.

Желательно максимально увеличивать конверсию дициклопентадиена и его производных, например, посредством гидрокрекинга. Желательно максимально увеличивать выход и селективность по моноароматическим углеводородам (МАУ) при гидрокрекинге. В одном аспекте конверсия дициклопентадиена и его производных в сырье превышает конверсию индена и его производных в сырье и конверсию нафталина и его производных в сырье. В одном аспекте гидрокрекинг дополнительно включает превращение дициклопентадиена в инден или его производное, нафталин или его производное, или в сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений.

В одном аспекте продукт гидрокрекинга может включать дициклопентадиен и его производные в количестве менее 5 масс.%, например, менее 3 масс.% или менее 1 масс.%, исходя из общей массы продукта гидрокрекинга. В другом аспекте степень конверсии дициклопентадиена и его производных при гидрокрекинге превышает 70 массовых процентов, например, превышает 75 массовых процентов или превышает 80 массовых процентов, исходя из общей массы дициклопентадиена и его производных в сырье. В одном аспекте продукт гидрокрекинга может включать менее 5 масс.% дициклопентадиена и его производных, от 20 до 30 масс.% индена и его производных, от 20 до 25 масс.% нафталина и его производных, от 35 до 45 масс.% моноароматических углеводородов и от 5 до 10 масс.% неароматических углеводородов и C<sub>1-4</sub> углеводородов.

На второй стадии способа (например, селективное раскрытие кольца) инден и его производные и нафталин и его производные по меньшей мере в части продукта гидрокрекинга (например, в жидкой части продукта гидрокрекинга) подвергают раскрытию кольца. Желательной реакцией является превращение индена и его производных, нафталина и его производных или сочетания, включающего по меньшей мере одно из указанных соединений, в моноароматические углеводороды. Нежелательные реакции включают образование неароматических углеводородов, C<sub>1-4</sub> углеводородов, кокса или сочетание, включающее по меньшей мере одну из указанных реакций

Селективное раскрытие кольца можно осуществлять при давлении от 1000 до 15000 кПа и при температуре от 100 до 700°C, например, от 3000 до 13000 кПа и от 200 до 600°C или от 5000 до 10000 кПа и от 300 до 500°C, для превращения по меньшей мере части индена или его производного, нафталина или его производного.

Принимая во внимание средний критический диаметр ароматических углеводородов в материале, подаваемом в зону реакции селективного раскрытия кольца, можно соответствующим образом выбрать цеолит с требуемым диаметром полости пор и кислотностью. Цеолиты, такие как Y-цеолит или β-цеолит, например, крупнопористые цеолиты, могут обеспечивать относительно легкую диффузию ароматических C<sub>9+</sub> углеводородов и обеспечивать достаточное пространство для получения моноароматических углеводородов. В одном аспекте цеолит включает β-цеолит.

Катализатор селективного раскрытия кольца может включать цеолит, имеющий отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 25 до 100, например, от 30 до 45, от 33 до 42 или от 35 до 40. Катализатор селективного раскрытия кольца может включать от 0,01 до 20 масс.%, например, от 0,05 до 18 масс.% или от 0,1 до 15 масс.% металла, нанесенного путем пропитки на цеолит, исходя из общей массы катализатора селективного раскрытия кольца. Металл может включать, например, молибден, вольфрам,

никель, кобальт, платину, палладий или сочетание, включающее по меньшей мере один из указанных элементов. В одном аспекте катализатор селективного раскрытия кольца включает молибден или молибден и никель.

Желательно, чтобы общая (например, после гидрокрекинга и селективного раскрытия кольца) конверсия дициклопентадиена и его производных, а также C<sub>9+</sub> углеводородов была максимальной, с общим максимальным выходом и селективностью относительно моноароматических углеводородов (МАУ) и общим максимальным выходом и селективностью относительно БТК (бензол, толуол и ксилолы). В одном аспекте общая степень конверсии дициклопентадиена и его производных может составлять более 70 масс.%, например, более 80 масс.% или более 90 масс.%, исходя из общей массы дициклопентадиена и его производных в углеводородном сырье. В одном аспекте общая степень конверсии C<sub>9+</sub> углеводородов составляет более 60 масс.%, например, более 70 масс.% или более 80 масс.%, исходя из общей массы C<sub>9+</sub> углеводородов в углеводородном сырье.

В одном аспекте общая степень конверсии C<sub>9+</sub> углеводородов составляет более 60 масс.%, например, более 70 масс.% или более 80 масс.%, исходя из общей массы C<sub>9+</sub> углеводородов в углеводородном сырье.

Общий выход МАУ и селективность по МАУ определяют в соответствии с уравнениями 1 и 2, а общий выход БТК и селективность по БТК определяют в соответствии с уравнениями 3 и 4:

$$\text{Выход МАУ (масс.\%)} = 100 \times (\text{МАУ}_{\text{продукта}} - \text{МАУ}_{\text{сырья}}) / \text{C}_{9+\text{сырья}} \quad (\text{Уравнение 1})$$

$$\text{Селективность по МАУ (\%)} = 100 \times \text{Выход МАУ (масс.\%)} / \text{Степень конверсии C}_{9+} \text{ углеводородов (масс.\%)} \quad (\text{Уравнение 2})$$

$$\text{Выход БТК (масс.\%)} = 100 \times (\text{БТК}_{\text{продукта}} - \text{БТК}_{\text{сырья}}) / \text{C}_{9+\text{сырья}} \quad (\text{Уравнение 3})$$

$$\text{Селективность по БТК (\%)} = \text{Выход БТК (масс.\%)} / \text{Степень конверсии C}_{9+} \text{ углеводородов (масс.\%)} \quad (\text{Уравнение 4})$$

где МАУ<sub>продукта</sub> представляет собой массу моноароматических углеводородов в общем продукте реакции; МАУ<sub>сырья</sub> представляет собой массу моноароматических углеводородов в сырье; C<sub>9+сырья</sub> представляет собой массу C<sub>9+</sub> углеводородов (дициклопентадиен и его производные, инден и его производные и нафталин и его производные) в сырье; степень конверсии C<sub>9+</sub> углеводородов представляет собой

уменьшение массы (%)  $C_{9+}$  углеводородов;  $BTK_{\text{продукта}}$  представляет собой массу БТК в общем продукте реакции;  $BTK_{\text{сырья}}$  представляет собой массу БТК в сырье.

В одном аспекте общий выход МАУ может составлять более 10 масс.%, например, более 20 масс.% или более 30 масс.%. В одном аспекте общая селективность по МАУ может составлять более 25%, например, более 30% или более 30%. В одном аспекте общий выход БТК может составлять более 15 масс.%, например, более 20 масс.% или более 25 масс.%. В одном аспекте общая селективность по БТК может составлять более 20%, например, более 25% или более 30%.

В одном аспекте продукт селективного раскрытия кольца может включать от 60 до 70 масс.% моноароматических углеводородов, менее 1 масс.% дициклопентадиена и его производных, от 20 до 30 масс.% неароматических углеводородов и  $C_{1-4}$  углеводородов, менее 5 масс.% индена и его производных и менее 5 масс.% нафталина и его производных.

Продукт селективного раскрытия кольца (например, общий продукт) может представлять собой физическую смесь различных моноароматических углеводородов или может быть подвергнут дальнейшему разделению, например, путем перегонки, для получения различных потоков очищенных продуктов. Такой поток очищенного продукта может включать, например, поток продукта бензола, поток продукта толуола, поток продукта ксилола, поток продукта этилбензола или сочетание, включающее по меньшей мере один из указанных потоков.

В одном аспекте зона реакции гидрокрекинга и зона реакции селективного раскрытия кольца могут быть расположены в одном реакторе. Например, в одном реакторе зона реакции гидрокрекинга может быть расположена над зоной реакции селективного раскрытия кольца с инертным слоем между ними. Преимущества использования одного реактора включают упрощенную установку реактора, меньшие капитальные затраты, меньшие эксплуатационные расходы и работу при постоянной температуре и давлении (например, без межступенчатого сжатия и охлаждения/нагрева).

Однако использование одного реактора с катализаторами гидрокрекинга и селективного раскрытия кольца, загруженными слоями, может сделать весь процесс менее гибким с точки зрения условий процесса и дезактивации катализатора. Например, возможно на обеих стадиях придется работать при одинаковых температуре и давлении. В аспекте, в котором зона реакции гидрокрекинга и зона реакции селективного раскрытия кольца расположены в одном реакторе, условия как гидрокрекинга, так и селективного раскрытия кольца могут включать, например, давление от 1000 до 15000 кПа и

температуру от 100 до 700°C, например, от 3000 до 13000 кПа и от 200 до 600°C или от 5000 до 10000 кПа и от 300 до 500°C.

Настоящее изобретение дополнительно иллюстрируется нижеследующими неограничивающими примерами.

### Примеры

Следующие примеры только иллюстрируют способы конверсии сырья, включающего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды, раскрытые в этом документе, и не предназначены для ограничения их объема.

### Определение физических свойств

Измерения площади поверхности, среднего диаметра пор и общего объема пор проводили с использованием оборудования Micrometrics ASAP 2020 (Норкросс, Джорджия, США). Перед измерениями адсорбции 0,05 грамма (г) прокаленного образца катализатора дегазировали в токе азота в течение 3 часов (ч) при 240°C. Изотермы адсорбции измеряли при -196°C (температура жидкого азота). Площадь поверхности, объем пор и диаметр пор измеряли с использованием методов расчета адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) или Барретта-Джойнера-Халенды (БДХ). Площадь поверхности можно измерять в соответствии с ISO 9277 или ASTM D6556. Объем и диаметр пор можно измерять в соответствии с ISO 15901.

Кислотность измеряли методом программируемой по температуре десорбции аммиака (NH<sub>3</sub>-ТПД) с использованием хемосорбционной установки (система BELCAT). Для каждого анализа 0,1 г прокаленного образца катализатора предварительно обрабатывали в течение 1 часа при 500°C с использованием инертного гелия (50 миллилитров в минуту (мл/мин)). Затем катализатор подвергали воздействию смеси He/NH<sub>3</sub> в объемном соотношении 95/5 объемных процентов (об.%) в течение 30 минут при 100°C. Газообразный NH<sub>3</sub> удаляли продувкой He в течение 1 часа. NH<sub>3</sub>-ТПД проводили с использованием того же потока He со скоростью 10°C/мин до 600°C, и десорбированный NH<sub>3</sub> контролировали с помощью детектора теплопроводности (ДТП). Температура, при которой десорбируется NH<sub>3</sub>, является мерой силы кислотного центра, например, чем выше температура десорбции, тем сильнее кислотный центр. Количество кислотных центров указывают в миллимолях на грамм (ммоль/г), исходя из массы образца.

Газовую хроматографию проводили с использованием газового хроматографа-масс-спектрометра Agilent 5975C, а количественную оценку проводили с помощью

газового хроматографа Agilent 7890 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с использованием капиллярной колонки HP Innovax (60 м) с температурой печи, запрограммированной от 75°C до 250°C.

#### Приготовление катализатора гидрокрекинга

Методом влажной пропитки синтезирован ряд катализаторов гидрокрекинга. В качестве предшественников металлов для введения в катализатор гидрокрекинга молибдена, никеля, платины и вольфрама использовали тетрагидрат гептамолибдата гексааммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , гексагидрат нитрата никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , хлорид платины  $(\text{PtCl}_2)$  и гидрат метавольфрамата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , соответственно. Соответствующее количество предшественника (предшественников) металла и цеолита добавляли к 100 миллилитрам (мл) воды в круглодонной колбе емкостью 250 мл и перемешивали магнитной мешалкой (500 оборотов в минуту (об/мин)) в течение 1 часа при комнатной температуре, чтобы облегчить пропитку и получить однородную смесь. Затем воду удаляли на роторном испарителе в вакууме при температуре 50°C. Пропитанный катализатор гидрокрекинга сушили на воздухе при температуре 100°C в течение 12 ч для облегчения испарения воды. Затем высушенный катализатор гидрокрекинга прокачивали на воздухе при температуре 550°C в течение 5 ч для разложения и удаления нитратов и получения катализатора гидрокрекинга.

В качестве примера был приготовлен катализатор В гидрокрекинга, содержащий 5 массовых процентов (масс.%) металлического молибдена, нанесенного на Y-цеолит (молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 15), путем смешивания 3,8 г порошка цеолита в H-форме с 0,37 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и перемешивания смеси в течение 1 ч при комнатной температуре. Подробную информацию о катализаторах гидрокрекинга можно найти в таблице 1.



Таблица 1

Катализатор гидрокрекинга	Носитель (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )	Металл(ы), нанесенный(е) путем пропитки	Площадь поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	Средний диаметр пор (нм)	Общий объем пор ( $\text{см}^3/\text{г}$ )
Сравнительный пример 1	Чистый цеолит HY(15)		554	9,2	0,23
Сравнительный пример 2	Аморфный $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Mo (10 масс.%)			
Катализатор А	Y-цеолит (10)	Mo (10 масс.%)	649	8,6	0,19
Катализатор В	Y- цеолит (15)	Mo (5 масс.%)	513	9,6	0,22
Катализатор С	Y- цеолит (15)	Mo (10 масс.%)	408	10,3	0,23
Катализатор D	Y- цеолит (15)	Mo (15 масс.%)	337	11,6	0,21
Катализатор E	Y- цеолит (15)	Mo (5 масс.%) + Ni (2 масс.%)	460		
Катализатор F	Y- цеолит (15)	W (10 масс.%)	458		
Катализатор G	Y- цеолит (30)	Mo (5 масс.%)	568	5,9	0,23
Катализатор H	Y- цеолит (30)	Mo (10 масс.%)	509	6,0	0,24
Катализатор I	Y- цеолит (40)	Mo (10 масс.%)	319	6,7	0,19
Катализатор J	$\beta$ - цеолит (300)	Mo (10 масс.%)	375		

#### Физические свойства катализатора гидрокрекинга

Было обнаружено, что значения площади поверхности катализаторов гидрокрекинга на основе Y-цеолита уменьшаются после пропитки металлом. Для катализаторов гидрокрекинга на основе Y-цеолита (15) увеличение загрузки молибдена приводило к увеличению среднего диаметра пор, тогда как общий объем пор изменялся незначительно. Аналогичная тенденция наблюдалась для катализаторов гидрокрекинга на основе Y-цеолита (30), что означает, что большая часть оксидов металлов на цеолитах равномерно осаждаются на стенках цеолита за счет размерно-индуцированных эффектов, что предотвращает миграцию и агломерацию частиц  $\text{MoO}_3$ .

### Рабочие характеристики катализаторов гидрокрекинга

Рабочие характеристики катализаторов гидрокрекинга оценивали в проточной реакторной системе с неподвижным слоем. Реакцию проводили с пиролизным маслом (PyOil) в качестве сырья при 350°C и давлении водорода 300 фунтов на квадратный дюйм [фунт/кв.дюйм] (2068 килопаскалей [кПа]).

Количество катализатора гидрокрекинга, загруженного в трубчатый реактор, составляло 2 мл, и часовую объемную скорость жидкости (ЧОСЖ) подаваемого материала поддерживали на уровне 3 ч<sup>-1</sup> (6 мл/ч). Перед испытанием катализатор гидрокрекинга восстанавливали в токе водорода при температуре 400°C в течение 2 часов. Расход водорода поддерживали постоянным на уровне 50 мл/минут (мин) во время восстановления и каталитического испытания. В ходе эксперимента жидкие продукты периодически собирали и анализировали с помощью газовой хроматографии (ГХ).

Полученные результаты представлены в показателях состава продуктов реакции, выходов и селективности относительно моноароматических углеводородов (МАУ) и БТК (бензола, толуола и ксилолов).

### Сравнение рабочих характеристик катализаторов гидрокрекинга (стадия I)

Обычно катализаторы гидрокрекинга, нанесенные на Y-цеолит с молярным отношением SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15 или 10, демонстрируют более высокую степень конверсии дициклопентадиена и его производных по сравнению с катализаторами гидрокрекинга, приготовленными с использованием других носителей, таких как аморфный алюмосиликат, Y-цеолит с большее высоким (40) молярным отношением SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или β-цеолит с молярным отношением SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляющим 300. См. таблицу 2.

Добавление 2 масс.% Ni (как в катализаторе E) показало более высокую степень конверсии дициклопентадиена и его производных, но меньшее количество моноароматических углеводородов в продукте. Повышенное гидрирование из-за добавления Ni может вызвать образование большего количества неароматических углеводородов. Вольфрам не кажется подходящим активным металлом, поскольку образуется больше газообразных C<sub>1-4</sub>, особенно при нанесении на Y-цеолит.

Таблица 2

Состав (масс.%)	Подача (PyOil)	Сравнительный пример		Катализатор									
		1	2	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
C <sub>1-4</sub> алканы	0,00	4,71	5,51	8,45	6,70	7,23	7,07	8,06	12,50	5,20	4,20	3,80	6,22
Бензол	0,00	0,86	0,62	1,95	1,78	3,90	2,43	2,73	2,39	3,13	3,43	0,93	3,14
Толуол	1,64	1,92	0,47	2,37	1,17	3,42	1,75	2,28	3,63	3,19	3,39	0,67	3,28
Ксилолы	1,22	2,03	2,80	4,25	3,88	4,10	3,80	3,35	2,58	4,46	4,80	4,47	4,82
Этилбензол	3,42	6,22	9,97	11,08	11,66	7,58	11,37	10,89	6,53	6,87	6,98	10,49	10,99
н-пропилбензол	2,24	3,39	3,44	4,73	4,71	4,47	4,58	4,22	3,95	4,30	4,29	4,54	3,57
изо-пропилбензол	0,90	0,63	2,55	2,36	4,78	6,23	7,56	5,11	1,72	7,01	8,28	9,18	3,12
Этилтолуолы	4,22	7,40	9,41	6,33	7,24	7,82	7,09	5,20	6,26	6,73	6,11	6,53	6,35
Неароматические углеводороды (Насыщенные)	1,48	9,04	3,92	10,90	1,77	8,98	6,48	9,19	7,52	14,32	17,32	3,16	13,90
Дициклопентадиен + его производные	51,87	30,72	32,24	12,80	12,85	5,49	6,86	4,50	5,13	7,83	6,09	22,38	12,33
Инден + его производные	18,48	19,37	17,94	17,05	23,72	23,30	23,48	24,23	22,67	20,38	19,96	20,18	18,38
Нафталин + его производные	14,53	13,72	11,14	17,74	19,74	17,48	17,52	20,23	25,11	16,57	15,15	13,66	13,90
Сгруппированное количество (масс.%)													
БТК	2,86	4,80	3,90	8,58	6,82	11,42	7,99	8,35	8,60	10,78	11,62	6,07	11,24
Моноароматические углеводороды	13,64	22,44	29,26	33,07	35,22	37,52	38,59	33,78	27,06	35,69	37,28	36,82	35,27
Степень конверсии масс.%)													
Дициклопентадиен + его производные		40,78	37,84	75,32	75,22	89,42	86,77	91,32	90,11	84,90	88,27	56,86	76,23

### Приготовление катализатора селективного раскрытия кольца

Ряд катализаторов синтезировали с использованием метода влажной совместной пропитки для селективного раскрытия кольца, как указано в таблице 3. Катализаторы включали  $\beta$ -цеолит, имеющий молярное отношение  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , составляющее 25, 38 и 100, на который путем пропитки были нанесены (i) молибден и никель, (ii) молибден и кобальт или (iii) платина.

В качестве предшественников металлов для внедрения в катализатор молибдена, никеля и платины использовали тетрагидрат гептамолибдата гексааммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , гексагидрат нитрата никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и хлорид платины ( $\text{PtCl}_2$ ), соответственно. Катализаторы селективного раскрытия кольца синтезировали с использованием метода влажной пропитки. Процедуры, принятые для приготовления катализатора селективного раскрытия кольца, аналогичны процедурам, принятым для приготовления катализатора гидрокрекинга. Подробную информацию о катализаторах селективного раскрытия кольца можно найти в таблице 3.

Таблица 3

Катализатор селективного раскрытия кольца (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )	Носитель (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )	Металл(ы), нанесенный(е) путем пропитки	Площадь поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	Средний диаметр пор (нм)	Общий объем пор ( $\text{см}^3/\text{г}$ )
Сравнительный пример 3	Чистый цеолит H $\beta$ (38)		522	4,0	0,16
Катализатор 2А	$\beta$ -цеолит (38)	Mo (10 масс.%) + Ni (2 масс.%)	375	5,6	0,14
Катализатор 2В	$\beta$ - цеолит (38)	Mo (20 масс.%) + Ni (4 масс.%)			
Катализатор 2С	$\beta$ - цеолит (38)	Pt (1 масс.%)			
Катализатор 2D	$\beta$ - цеолит (38)	Mo (10 масс.%) + Co (2 масс.%)			
Катализатор 2Е	$\beta$ - цеолит (25)	Mo (10 масс.%) + Ni (2 масс.%)			
Катализатор 2F	$\beta$ - цеолит (100)	Mo (10 масс.%) + Ni (2 масс.%)			

Рабочие характеристики катализаторов гидрокрекинга и селективного раскрытия кольца

Характеристики катализаторов гидрокрекинга В, С и D оценивали в проточной реакторной системе с неподвижным слоем. Реакцию проводили с использованием RuOil в качестве сырья.

Условия процесса как для гидрокрекинга, так и для селективного раскрытия кольца приведены в таблице 4. Перед испытанием катализатор восстанавливали при 400°C в течение двух часов в токе водорода со скоростью 50 мл/мин. В ходе эксперимента жидкие продукты периодически собирали и анализировали с помощью газовой хроматографии (ГХ).

Таблица 4

Параметр	Гидрокрекинг	Селективное раскрытие кольца
Подаваемый материал	RuOil	Жидкий продукт гидрокрекинга
Расход подаваемого потока (мл/мин)	6	6
Объем катализатора (мл)	2	2
Температура (°C)	350	370
Давление водорода (фунт/кв. дюйм)	300 (2068 кПа)	900 (6205 кПа)
ЧОСЖ (ч <sup>-1</sup> )	3	3
Расход H <sub>2</sub> (мл/мин)	50	100

#### Сравнение рабочих характеристик катализаторов селективного раскрытия кольца (стадия II)

Количество дициклопентадиена и его производных снижается в продукте гидрокрекинга, в то время как количество индена и его производных и нафталина и его производных незначительно увеличивается. Продукт селективного раскрытия кольца содержит в основном моноароматические углеводороды и неароматические углеводороды, наряду с незначительным количеством дициклопентадиена и его производных, индена и его производных и нафталина и его производных.

Катализаторы селективного раскрытия кольца, нанесенные на β-цеолит с молярным отношением SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляющим 38, показали более высокую степень конверсии индена и его производных и нафталина и его производных по сравнению с β-цеолитом с более низким (25) или более высоким (100) молярным отношением SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. См. таблицы 5-8.

Выбор металла (металлов), наносимого путем пропитки на β-цеолит с молярным отношением SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляющим 38, также оказывает влияние на

эксплуатационные показатели. Среди молибденсодержащих катализаторов составы, содержащие 10 масс.% молибдена, обычно демонстрировали лучшие характеристики. Добавление никеля в качестве промотора улучшило характеристики, в то время как добавление Со, по-видимому, неэффективно. Использование 1 масс.% платины привело к увеличению содержания БТК и моноароматических углеводородов в продукте, а также к более высокой степени конверсии  $C_{9+}$  углеводородов.

Катализаторы 2А и 2С работали лучше, чем другие катализаторы селективного раскрытия кольца. Степень конверсии индена и его производных и нафталина и его производных составляла от 80 до 97 масс.%. Конечные продукты содержат более 40 масс.% моноароматических углеводородов, в том числе примерно 29 масс.% БТК. Однако присутствовало значительное количество неароматических углеводородов (34 масс.%), помимо от примерно 13 до 15 масс.%  $C_{1-4}$  углеводородов.

Таблица 5

Состав (масс.%)	PyOil	№ стадии	I	II		I	II		I	II
	(Подаваемый материал)	Катализатор	C	2A		B	2B		D	2C
C <sub>1-4</sub> углеводороды	0,00		0,00	12,83		5,00	16,70		0,00	14,50
Бензол	0,00		2,71	11,86		2,93	8,88		1,82	7,26
Толуол	1,64		2,58	9,81		3,25	8,58		1,39	12,54
Ксилолы	1,22		4,08	6,88		2,56	4,50		3,38	8,80
Этилбензол	3,42		10,61	6,16		6,99	6,57		10,54	6,42
n-пропилбензол	2,24		4,94	0,58		4,41	1,03		4,54	0,57
изо-пропилбензол	0,90		4,99	0,00		4,18	0,00		5,90	0,22
Этилтолуолы	4,22		8,25	6,06		7,38	5,72		7,61	5,95
Неароматические углеводороды (насыщенные)	1,48		6,59	34,41		10,62	34,11		6,68	34,42
Дидециклопентадиен + его производные	51,88		8,74	3,35		12,38	2,33		19,08	7,23
Инден + его производные	18,49		25,36	5,77		22,27	7,40		22,08	0,56
Нафталин + и его производные	14,53		21,14	2,30		18,03	4,20		16,98	1,53

Таблица 6

Степень конверсии (масс.%)	Общее (стадии I и II) с использованием катализаторов С и 2А	Общее (стадии I и II) с использованием катализаторов В и 2В	Общее (стадии I и II) с использованием катализаторов D и 2С
Дициклопентадиен + его производные	93,54	95,51	86,06
Инден + его производные	68,79	59,98	96,97
Нафталин + его производные	84,17	71,09	89,47
Степень конверсии C <sub>9+</sub> углеводородов	86,55	83,60	89,02
Выход (масс. %) и селективность (%)			
Выход МАУ	32,63	25,48	33,13
Селективность по МАУ	37,70	30,48	37,21
Выход БТК	30,26	22,49	30,32
Селективность по БТК	34,97	26,90	34,06



Таблица 7

Состав (масс.%)	PyOil	№ стадии	I	II		I	II		I	II
	(Подаваемый материал)	Катализатор	C	2D		B	2E		B	2F
C <sub>1-4</sub> углеводороды	0,00		5,50	14,00		5,00	8,30		5,00	5,40
Бензол	0,00		4,34	6,04		2,52	7,38		3,13	7,12
Толуол	1,64		5,87	11,42		2,35	4,37		3,47	8,53
Ксилолы	1,22		4,85	5,77		2,99	2,83		2,73	4,29
Этилбензол	3,42		8,24	8,67		6,73	5,39		7,46	8,22
н-пропилбензол	2,24		3,58	1,36		4,54	2,15		4,70	2,71
изо-пропилбензол	0,90		3,82	0,45		3,51	0,39		4,46	0,21
Этилтолуолы	4,22		8,04	6,25		8,77	7,12		7,88	6,91
Неароматические углеводороды (насыщенные)	1,48		16,72	29,80		8,06	35,32		5,77	30,81
Дидециклопентадиен + его производные	51,88		6,41	5,57		17,59	3,45		12,64	3,88
Инден + его производные	18,49		18,56	6,60		21,12	13,62		23,54	13,22
Нафталин + и его производные	14,53		14,07	4,07		16,80	9,69		19,22	8,71

Таблица 8

Степень конверсии (масс.%)	Общее (стадии I и II) с использованием катализаторов C и 2D	Общее (стадии I и II) с использованием катализаторов B и 2E	Общее (стадии I и II) с использованием катализаторов B и 2F
Дициклопентадиен + его производные	89,26	93,35	92,52
Инден + его производные	64,31	26,34	28,50
Нафталин + его производные	71,99	33,31	40,06
Степень конверсии C <sub>9+</sub> углеводородов	81,26	68,48	69,60
Выход (масс. %) и селективность (%)			
Выход МАУ	31,00	18,84	28,67
Селективность по МАУ	38,16	27,51	41,20
Выход БТК	24,00	13,79	20,12
Селективность по БТК	29,53	20,14	28,91

### Загрузка катализаторов в один реактор

Для определения эффективности загрузки катализаторов гидрокрекинга и селективного раскрытия кольца в один реактор послойно были проведены испытания путем загрузки различных катализаторов послойно с 3 мл катализатора гидрокрекинга сверху и 2 мл катализатора селективного раскрытия кольца снизу реакторной трубки с 1,0 мл инертного карбида кремния между двумя слоями. Испытания проводили при 360°C, давлении водорода 900 фунт/кв. дюйм (6205 кПа), расходе сырья 6 мл/ч и расходе водорода 100 мл/мин. Газообразные и жидкие продукты собирали и анализировали. Жидкие продукты анализировали для идентификации и количественного определения продуктов.

Были проведены испытания с чистыми цеолитами HY(15) и H $\beta$ (38) для стадий гидрокрекинга и селективного раскрытия кольца без нанесения металла пропиткой, чтобы наблюдать за поведением в направлении конверсии PyOil. Чистые цеолиты могут превращать только примерно 40 масс.% C<sub>9+</sub> углеводородов, присутствующих в PyOil. См. таблицу 9. Продукт содержит примерно 33 масс.% моноароматических углеводородов. Гидрирующий компонент катализатора (т.е. активные металлы) отсутствовал, и желаемые реакции образования моноароматических углеводородов протекали до желаемой степени. Добавление металлов обеспечивает более высокую степень конверсии C<sub>9+</sub> углеводородов и выход моноароматических углеводородов.

Пять пар катализаторов гидрокрекинга и селективного раскрытия кольца испытывали путем загрузки в один реактор послойно. Пары катализаторов были следующими:

- (i) катализатор D гидрокрекинга и катализатор 2A селективного раскрытия кольца;
  - (ii) катализатор D гидрокрекинга и катализатор 2E селективного раскрытия кольца;
  - (iii) катализатор D гидрокрекинга и катализатор 2G селективного раскрытия кольца ( $\beta$ -цеолит (25), содержащий 8 масс.% Mo и 2 масс.% Ni);
  - (iv) катализатор J гидрокрекинга и катализатор 2A селективного раскрытия кольца
- и
- (v) катализатор J гидрокрекинга и катализатор 2G селективного раскрытия кольца.

Степень конверсии C<sub>9+</sub> углеводородов составила более 93 масс.% для пяти пар, при этом самая высокая степень конверсии (98 масс.%) наблюдалась для катализатора D гидрокрекинга и катализатора 2E селективного раскрытия кольца. Образование моноароматических углеводородов (59 масс.%) и БТК (36 масс.%) также было самым высоким в случае катализатора D гидрокрекинга и катализатора 2E селективного раскрытия кольца. См. таблицу 9.

Катализатор D гидрокрекинга и катализатор 2A селективного раскрытия кольца можно считать эталоном. При использовании каталитической пары катализатора D гидрокрекинга и катализатора 2A селективного раскрытия кольца степень конверсии  $C_{9+}$  углеводородов составила 95,6 масс.%, что привело к образованию 55,6 масс.% моноароматических углеводородов. Содержание  $C_{1-4}$  парафинов и  $C_{5-6}$  циклопарафинов в продукте составляло 21 масс.% и 20 масс.% соответственно. Когда катализатор 2A селективного раскрытия кольца (на основе  $\beta$ -цеолита (38)) в качестве катализатора селективного раскрытия кольца заменяли на катализатор 2E селективного раскрытия кольца (на основе  $\beta$ -цеолита (25)), наблюдалось умеренное увеличение степени конверсии  $C_{9+}$  углеводородов, сопровождающееся повышенным образованием  $C_{1-4}$  парафинов, моноароматических углеводородов и БТК. Также отмечено небольшое снижение содержания  $C_{5-6}$  циклопарафинов. Результаты можно объяснить повышенной кислотностью  $\beta$ -цеолита (25) по сравнению с  $\beta$ -цеолитом (38).

Таблица 9

Состав подачи/продукта		PyOil	Катализаторы					
			Сравнительный катализатор 1+ Сравнительный катализатор 3	Катализатор D+ катализатор 2A	Катализатор D+ катализатор 2E	Катализатор D+ катализатор 2G	Катализатор J+ катализатор 2A	Катализатор J+ катализатор 2G
Парафины	C <sub>1</sub>	0,00	0,05	0,06	0,05	0,04	0,07	0,07
	C <sub>2</sub>	0,00	0,43	0,89	0,89	0,61	0,71	0,71
	C <sub>3</sub>	0,00	0,92	0,71	0,70	0,50	0,98	0,98
	C <sub>4</sub>	0,00	2,25	5,69	5,47	4,22	6,88	6,88
	C <sub>5</sub>	0,00	3,09	5,77	5,94	4,60	6,03	6,03
	C <sub>6+</sub>	0,00	3,76	7,78	9,40	9,95	10,08	10,08
Циклопарафины	Циклопентаны	0,95	3,70	15,31	10,59	15,37	14,36	14,36
	Циклогексаны	0,53	2,09	4,44	6,29	9,30	9,20	9,20
МАУ	Бензол	0,00	1,46	5,35	5,62	3,03	3,92	3,92
	Толуол	1,64	3,33	16,98	17,74	13,05	13,13	13,13
	Этилбензол	3,42	7,91	6,28	6,54	6,79	6,79	6,79
	Ксилолы	1,22	2,91	11,91	12,44	8,45	8,02	8,02
	Этилтолуолы	4,22	9,40	6,17	7,48	7,06	6,85	6,85
	Пропилбензолы	2,24	8,10	0,32	0,29	0,90	0,52	0,52
	Триметилбензолы	0,00	1,22	3,36	3,49	2,42	2,00	2,00
C <sub>10+</sub> ароматические углеводороды	0,00	2,15	5,21	5,43	9,66	7,28	7,28	
Тяжелые соединения	Дициклопентадиен + его производные	51,88	11,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Инден + его производные	18,49	19,47	1,59	1,37	3,48	2,73	2,73
	Нафталин + его производные	14,53	19,43	2,18	0,27	0,56	0,45	0,45
Сгруппированное количество								
C <sub>1-6+</sub> парафины		0,00	10,50	20,90	22,45	19,93	18,92	24,74
C <sub>5-6</sub> циклопарафины		1,48	5,79	19,75	16,87	24,66	20,86	23,56
БТК		2,86	7,70	34,24	35,80	24,53	22,93	25,07
МАУ (общее)		13,64	33,11	55,58	59,03	51,37	54,06	48,52
Тяжелые соединения		84,89	50,60	3,77	1,64	4,04	6,17	3,18
Степень конверсии, выход и селективность								
Конверсия C <sub>9+</sub> углеводородов (масс.%)		-	40,39	95,56	98,07	95,24	92,73	96,25
Выход МАУ (масс. %)		-	22,93	49,40	53,47	44,45	47,61	41,09
Селективность по МАУ (%)		-	56,78	51,70	54,52	46,67	51,34	42,68

При сравнении результатов с использованием катализатора D гидрокрекинга и катализатора 2А селективного раскрытия кольца, в двух реакторах были достигнуты степень конверсии  $C_{9+}$  углеводородов 86,55 масс.%, выход МАУ 32,63 масс.% и селективность по МАУ 37,70%, тогда как в одном реакторе были достигнуты степень конверсии  $C_{9+}$  углеводородов 95,56 масс.%, выход МАУ и селективность по МАУ 51,70%.

Когда катализатор 2Е селективного раскрытия кольца (содержащий 10 масс.% Мо и 2 масс.% Ni) заменяли на катализатор 2G селективного раскрытия кольца (содержащий 8 масс.% Мо и 2 масс.% Ni), наблюдали умеренное (примерно 3 масс.%) снижение степени конверсии  $C_{9+}$  углеводородов, сопровождающееся (8 масс.%) снижением образования моноароматических углеводородов. Содержание БТК также снизилось более чем на 11 масс.%, что сопровождалось увеличением (8 масс.%) содержания  $C_{5-6}$  циклопарафинов. Результаты показывают, что катализатор 2G селективного раскрытия кольца не обладает достаточной гидрирующей активностью для селективного получения моноароматических углеводородов.

Следующие два испытания были проведены с использованием катализатора J гидрокрекинга, который содержит цеолит Y(30) в качестве носителя, по сравнению с Y-цеолитом(15) в качестве носителя для катализатора D гидрокрекинга. Снижение кислотности гидрокрекинга катализатора повлияло на селективность продукта. При использовании каталитической пары катализатора J гидрокрекинга и катализатора 2А селективного раскрытия кольца степень конверсии  $C_{9+}$  углеводородов составила примерно 93 масс.%, что привело к образованию 54,1 масс.% моноароматических углеводородов. Содержание  $C_{1-4}$  парафинов и  $C_{5-6}$  циклопарафинов в продукте составляло 19 масс.% и 21 масс.% соответственно, что находится в том же диапазоне, что и полученное с каталитической парой катализатора D гидрокрекинга и катализатора 2А селективного раскрытия кольца. Однако содержание БТК (23 масс.%) при использовании катализатора J гидрокрекинга и катализатора 2А селективного раскрытия кольца составляло менее 34 масс.%, полученных на каталитической паре катализатора D гидрокрекинга и катализатора 2А селективного раскрытия кольца. Результаты показывают, что более высокая кислотность катализатора гидрокрекинга предпочтительна для эффективного и селективного крекинга  $C_{9+}$  углеводородов.

При замене катализатора гидрокрекинга с катализатора 2А селективного раскрытия кольца (на основе  $\beta$ -цеолита (38) и содержащего 10 масс.% Мо и 2 масс.% Ni) на катализатор 2G селективного раскрытия кольца (на основе  $\beta$ -цеолита (25), содержащего 8 масс.% Мо и 2 масс.% Ni), наблюдалось умеренное (3 масс.%) увеличение степени конверсии  $C_{9+}$  углеводородов, сопровождающееся более высоким содержанием  $C_{1-4}$  парафинов и  $C_{5-6}$  циклопарафинов, что приводит к образованию меньшего количества моноароматических углеводородов. Результаты показывают, что эффект увеличения кислотности катализатора селективного раскрытия кольца может вызвать чрезмерный крекинг и снижение селективного образования моноароматических углеводородов.

В таблице 10 представлены подробные результаты анализа продукта, полученного в результате гидрокрекинга с катализатором D гидрокрекинга и селективного раскрытия кольца с катализатором 2E селективного раскрытия кольца в одном реакторе. Соединения классифицируются по группам как алканы, циклоалканы, моноароматические углеводороды и тяжелые соединения (т.е. дициклопентадиен и его производные, инден и его производные и нафталин и его производные). Образуется множество моноароматических углеводородов, не обнаруженных при ГХ анализе. Анализ показывает более высокое содержание моноароматических углеводородов за счет добавления  $C_{9+}$  ароматических углеводородов.

Среди моноароматических углеводородов в наибольшем количестве присутствует толуол (примерно 18 масс.%), за ним следуют ксилолы (12,4 масс.%), этилбензол (6,5 масс.%) и бензол (5,6 масс.%). Среди циклоалканов наибольшее содержание метилциклопентана (8,8 масс.%), который, вероятно, образовался в результате гидрокрекинга дициклопентадиена и его производных. Аналогично, изопентан (4,5 масс.%) также может быть образован раскрытием кольца циклопентана. Тяжелые соединения представляли собой непревращенный инден и его производные, а также нафталин и его производные.

Таблица 10

Алканы		МАУ	
Компонент	масс. %	Компонент	масс. %
метан	0,05	Бензол	5,62
этан	0,89	Толуол	17,74
пропан	0,70	1,3-диметилбензол	6,61
изобутан	2,44	1,4- диметилбензол	3,03
н-бутан	3,03	1,2- диметилбензол	2,80
изопентан	4,50	Этилбензол	6,54
пентан	1,44	н-пропилбензол	0,29
2,2-диметилбутан	3,76	1,3-метилэтилбензол	4,40
2-метилпентан	1,81	1,4-метилэтилбензол	2,02
3- метилпентан	1,04	1,3,5-триметилбензол	0,93
н-гексан	0,82	1,2-метилэтилбензол	1,07
2-метилгексан	0,21	1,2,4-триметилбензол	2,24
3-метилгексан	0,23	1,2,3-триметилбензол	0,31
3-этилпентан	0,87	1,3-диэтилбензол	0,76
2,5-диметилгексан	0,66	н-бутилбензол	0,43
<b>Всего</b>	<b>22,45</b>	1,3-диметил-5-этилбензол	0,76
		1,4-диметил -2-этилбензол	0,35
		1,3-диметил -4-этилбензол	0,51
		1,2-диметил -4-этилбензол	0,65
		1,3-метил -н-бутилбензол	0,59
Циклоалканы		н-пентилбензол	0,39
Компонент	масс. %	1,4-метил-н-пентилбензол	0,70
метилциклопентан	8,83	н-гексилбензол	0,27
циклогексан	3,44	<b>Всего</b>	<b>59,03</b>
1,1-диметилциклопентан	0,27	Тяжелые соединения	
1с,3-диметилциклопентан	0,91	Компонент	масс. %
1с,2-диметилциклопентан	0,28	2-3-дигидроинден	0,64
метилциклопентан	2,32	5-метилиндан	0,48
1с,2t,4-триметилциклопентан	0,30	4-мтеилиндан	0,24
1t,4-диметилциклопентан	0,52	нафталин	0,27
<b>Всего</b>	<b>16,87</b>	<b>Всего</b>	<b>1,64</b>

Общий массовый баланс, полученный в результате количественного и качественного измерения состава сырья и продукта, полученного в результате гидрокрекинга с катализатором D гидрокрекинга и селективного раскрытия кольца с катализатором 2А селективного раскрытия кольца в одном реакторе, представлен в таблице 11. Результаты показывают потребление водорода примерно 2,8 мас. % и увеличение содержания БТК примерно на 27 масс. %.



Таблица 11

Подаваемый материал (PyOil)	масс. %	Продукт	масс. %
Водород	8,84	Водород	6,06
C <sub>1-4</sub> углеводороды	0,00	Парафины	
Бензол	0,00	C <sub>1</sub>	0,01
Толуол	1,50	C <sub>2</sub>	0,77
Ксилолы	1,11	C <sub>3</sub>	0,02
Этилбензол	3,12	C <sub>4</sub>	4,93
н-пропилбензол	2,04	C <sub>5</sub>	5,00
изопропилбензол	0,82	C <sub>6+</sub>	6,74
Этилтолуолы	3,85	Циклопарафины	
Циклопарафины	1,35	C <sub>5</sub>	13,27
Дициклопентадиен + его производные	47,29	C <sub>6</sub>	3,85
Инден + его производные	16,85	МАУ	
Нафталин + его производные	13,25	Бензол	4,64
Всего	100,00	Толуол	14,72
		Этилбензол	5,44
		Ксилолы	10,32
		Этилтолуолы	5,35
		Триметилбензолы	2,91
		C <sub>10</sub> ароматические углеводороды	3,44
		C <sub>11</sub> ароматические углеводороды	1,10
		Тяжелые соединения	
		Инден + его производные	2,15
		Нафталин + его производные	
		Неизвестные соединения	5,99
		Кокс	3,30
		Total	100,00
Сгруппированное количество		Сгруппированное количество	
Водород	8,84	Водород	6,06
C <sub>1-6+</sub> парафины	0,00	C <sub>1-6+</sub> парафины	17,47
C <sub>5-6</sub> циклопарафины	1,35	C <sub>5-6</sub> циклопарафины	17,12
БТК	2,61	БТК	29,68
Другие ароматические соединения	9,83	Другие ароматические соединения	18,23
Тяжелые соединения и кокс	77,37	Тяжелые соединения и кокс	11,44
Всего	100,00	Всего	100,00

Настоящее изобретение показывает, что неожиданно было обнаружено, что путем преимущественного использования двухстадийной обработки, включающей гидрокрекинг и последующее селективное раскрытие кольца, можно улучшить конверсию дициклопентадиена в сырье, например, в углеводородном сырье.

Настоящее изобретение дополнительно охватывает следующие аспекты.

Аспект 1. Способ преобразования сырья, содержащего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды, включающий: предоставление катализатора гидрокрекинга, содержащего цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например, от 9 до 12 нанометров, и от более 3 до 15 массовых процентов, например, от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга, и приведение сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода для получения потока продуктов реакции, содержащих моноароматические углеводороды, преобразованные из дициклопентадиена.

Аспект 2. Способ по аспекту 1, в котором сырье и поток продуктов реакции дополнительно содержат инден или его производное, нафталин или его производное, или сочетание, содержащее по меньшей мере одно из указанных соединений.

Аспект 3. Способ по аспекту 2, в котором степень конверсии дициклопентадиена и его производных в сырье превышает степень конверсии индена и его производных в сырье и степень конверсии нафталина и его производных в сырье.

Аспект 4. Способ по аспекту 2 или 3, дополнительно включающий превращение дициклопентадиена в инден или его производное, нафталин или его производное, или в сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений.

Аспект 5. Способ по любому из предшествующих аспектов, дополнительно включающий приведение по меньшей мере части потока продуктов реакции в контакт с катализатором селективного раскрытия кольца в присутствии водорода в зоне реакции селективного раскрытия кольца, где катализатор селективного раскрытия кольца содержит цеолитовый носитель, имеющий молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 25 до 100, например, от 30 до 45, от 33 до 42 или от 35 до 40, и от 0,01 до 20 массовых процентов, например, от 0,05 до 18 массовых процентов или от 0,1 до 15 массовых процентов металла, нанесенного путем пропитки на цеолитовый носитель катализатора селективного раскрытия кольца, исходя из общей массы катализатора селективного раскрытия кольца, где металл включает молибден, вольфрам, никель,

кобальт, платину, палладий или сочетание, включающее по меньшей мере один из указанных элементов.

Аспект 6. Способ по любому из предшествующих аспектов, в котором цеолитовый носитель катализатора гидрокрекинга имеет молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 10 до 40, например, от 15 до 40 или от 15 до 35.

Аспект 7. Способ по любому из предшествующих аспектов, в котором цеолитовый носитель катализатора гидрокрекинга имеет общий объем пор менее  $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Аспект 8. Способ по любому из предшествующих аспектов, в котором цеолитовый носитель катализатора гидрокрекинга содержит Y-цеолит.

Аспект 9. Способ по любому из предшествующих аспектов, в котором сырье содержит дициклопентадиен и его производные в количестве более 35 массовых процентов, например, более 40 массовых процентов или более 45 массовых процентов, исходя из общей массы сырья.

Аспект 10. Способ по любому из предшествующих аспектов, в котором дициклопентадиен приводят в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода при давлении от 500 до 3500 килопаскалей, температуре от 200 до  $500^\circ\text{C}$  и часовой объемной скорости жидкости от  $0,5$  до  $6 \text{ час}^{-1}$ , например, при давлении от 1000 до 3000 килопаскалей, температуре от 250 до  $450^\circ\text{C}$  и часовой объемной скорости жидкости от 1 до  $5 \text{ час}^{-1}$  или при давлении от 1500 до 2500 килопаскалей, температуре от 300 до  $400^\circ\text{C}$  и часовой объемной скорости жидкости от 2 до  $4 \text{ час}^{-1}$ .

Аспект 11. Способ по любому из предшествующих аспектов, в котором поток продуктов реакции содержит дициклопентадиен и его производные в количестве менее 5 массовых процентов, например, менее 3 массовых процентов дициклопентадиена или менее 1 массового процента дициклопентадиена, исходя из общей массы потока продуктов реакции.

Аспект 12. Способ по любому из предшествующих аспектов, в котором степень конверсии дициклопентадиена и его производных составляет более 70 массовых процентов, например, более 75 массовых процентов или более 80 массовых процентов, исходя из общей массы дициклопентадиена и его производных в сырье.

Аспект 13. Способ преобразования сырья, содержащего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды, включающий приведение сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода в зоне реакции гидрокрекинга при давлении от 500 до 3500 килопаскалей, температуре от 200 до  $500^\circ\text{C}$  и часовой объемной скорости жидкости от  $0,5$  до  $6 \text{ час}^{-1}$ , например, при давлении от 1000 до 3000 килопаскалей, температуре от 250 до  $450^\circ\text{C}$  и часовой объемной скорости жидкости от 1

до 5 час<sup>-1</sup> или при давлении от 1500 до 2500 килопаскалей, температуре от 300 до 400°C и часовой объемной скорости жидкости от 2 до 4 час<sup>-1</sup>, для превращения по меньшей мере части дициклопентадиена в моноароматические углеводороды и получения потока промежуточных продуктов, содержащих моноароматические углеводороды, преобразованные из дициклопентадиена, инден или его производное, нафталин или его производное, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений, где катализатор гидрокрекинга содержит цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например, от 9 до 12 нанометров, и от более 3 до 15 массовых процентов, например, от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или их сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга, и приведение по меньшей мере части потока промежуточного продукта в контакт с катализатором селективного раскрытия кольца в присутствии водорода в зоне реакции селективного раскрытия кольца при давлении от 1000 до 15000 килопаскалей и температуре от 100 до 700°C, например, от 3000 до 13000 кПа и от 200 до 600°C или от 5000 до 10000 кПа и от 300 до 500°C, для превращения по меньшей мере части индена или его производного, нафталина или его производного, или сочетания, включающего по меньшей мере одно из указанных соединений, в дополнительные моноароматические углеводороды, где катализатор селективного раскрытия кольца содержит цеолитовый носитель, имеющий молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 25 до 100, например, от 30 до 45, от 33 до 42 или от 35 до 40, и от 0,01 до 20 массовых процентов, например, от 0,05 до 18 массовых процентов или от 0,1 до 15 массовых процентов, металла, нанесенного путем пропитки на цеолитовый носитель катализатора селективного раскрытия кольца, исходя из общей массы катализатора селективного раскрытия кольца, где металл включает молибден, вольфрам, никель, кобальт, платину, палладий или сочетание, включающее по меньшей мере один из указанных элементов.

Аспект 14. Способ по аспекту 13, в котором катализатор селективного раскрытия кольца содержит  $\beta$ -цеолит.

Аспект 15. Способ по аспекту 13 или 14, в котором подаваемый в зону реакции селективного раскрытия кольца материал содержит дициклопентадиен и его производные в количестве менее 5 массовых процентов, например, менее 3 массовых процентов или менее 1 массовых процентов, исходя из общей массы подаваемого в зону реакции селективного раскрытия кольца материала.

Аспект 16. Способ по любому из аспектов 13-15, в котором

(i) общая степень конверсии дициклопентадиена и его производных составляет более 70 массовых процентов, например, более 80 массовых процентов или более 90 массовых процентов, исходя из общей массы дициклопентадиена и его производных в сырье;

(ii) общая степень конверсии  $C_{9+}$  углеводородов составляет более 60 массовых процентов, например, более 70 массовых процентов или более 80 массовых процентов, исходя из общей массы  $C_{9+}$  углеводородов в сырье, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из вышеперечисленного.

Аспект 17. Способ по аспекту 16, в котором

(i) общий выход моноароматических углеводородов составляет более 10 массовых процентов, например, более 20 массовых процентов или более 30 массовых процентов, рассчитанный в соответствии с уравнением 1:

$$\text{Выход МАУ} = 100 \times (\text{МАУ}_{\text{продукта}} - \text{МАУ}_{\text{сырья}}) / C_{9+\text{сырья}} \quad (\text{Уравнение 1}),$$

где  $\text{МАУ}_{\text{продукта}}$  представляет собой массу моноароматических углеводородов в продукте реакции;

$\text{МАУ}_{\text{сырья}}$  представляет собой массу моноароматических углеводородов в сырье, и  $C_{9+\text{сырья}}$  представляет собой массу дициклопентадиена и его производных, индена и его производных и нафталина и его производных в сырье;

(ii) общая селективность по моноароматическим углеводородам составляет более 25%, например, более 30% или более 35%, рассчитанная в соответствии с уравнением 2

$$\text{Селективность по МАУ} = 100 \times \text{Выход МАУ} / \text{Степень конверсии } C_{9+} \text{ углеводородов} \quad (\text{Уравнение 2})$$

где степень конверсии  $C_{9+}$  углеводородов представляет собой уменьшение количества  $C_{9+}$  углеводородов в массовых процентах, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из вышеперечисленного.

Аспект 18. Способ по аспекту 16 или 17, в котором

(i) общий выход бензола, толуола и ксилолов составляет более 15 массовых процентов, например, составляет более 20 массовых процентов или составляет более 25 массовых процентов, рассчитанный в соответствии с уравнением 3

$$\text{Выход БТК} = 100 \times (\text{БТК}_{\text{продукта}} - \text{БТК}_{\text{сырья}}) / C_{9+\text{сырья}} \quad (\text{Уравнение 3}),$$

где

$\text{БТК}_{\text{продукта}}$  представляет собой массу БТК в общем продукте реакции, и

$\text{БТК}_{\text{сырья}}$  представляет собой массу БТК в сырье.

(ii) общая селективность по бензолу, толуолу и ксилолам составляет более 20%, например, более 25% или более 30%, рассчитанная по уравнению 4

$$\text{Селективность по БТК (\%)} = \frac{\text{Выход БТК (масс.\%)}}{\text{Степень конверсии } C_{9+} \text{ углеводов (масс.\%)}} \quad (\text{Уравнение 4}),$$

где степень конверсии  $C_{9+}$  углеводов представляет собой процентное уменьшение количества  $C_{9+}$  углеводов в массовых процентах, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из вышеперечисленного.

Аспект 19. Интегрированный способ преобразования сырья, содержащего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды, включающий приведение сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода в зоне реакции гидрокрекинга для превращения по меньшей мере части дициклопентадиена в моноароматические углеводороды и получения потока промежуточных продуктов, содержащих моноароматические углеводороды, преобразованные из дициклопентадиена, индена или его производное, нафталин или его производное, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений, где катализатор гидрокрекинга содержит цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например, от 9 до 12 нанометров, и от более 3 до 15 массовых процентов, например, от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга, и приведение по меньшей мере части потока промежуточных продуктов в контакт с катализатором селективного раскрытия кольца в присутствии водорода в зоне реакции селективного раскрытия кольца до 500°C, для превращения по меньшей мере части индена или его производного, нафталина или его производного, или сочетания, включающего по меньшей мере одно из указанных соединений, в дополнительные моноароматические углеводороды, где зона реакции гидрокрекинга и зона реакции селективного раскрытия кольца находятся в одном реакторе.

Аспект 20. Интегрированный способ по аспекту 19, в котором катализатор селективного раскрытия кольца содержит цеолитовый носитель, имеющий молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 25 до 100, например, от 30 до 45, от 33 до 42 или от 35 до 40, и от 0,01 до 20 массовых процентов, например, от 0,05 до 18 массовых процентов или от 0,1 до 15 массовых процентов, металла, нанесенного путем пропитки на цеолитовый носитель катализатора селективного раскрытия кольца, исходя из общей массы катализатора селективного раскрытия кольца, причем металл включает молибден, вольфрам, никель, кобальт, платину, палладий или сочетание, включающее по меньшей мере один из указанных элементов.

Аспект 21. Интегрированный способ по аспекту 19 или 20, в котором зону реакции гидрокрекинга и зону реакции селективного раскрытия кольца в одном реакторе эксплуатируют при давлении от 1000 до 15000 килопаскалей и температуре от 100 до 700°C, например, от 3000 до 13000 килопаскалей и от 200 до 600°C или от 5000 до 10000 килопаскалей и от 300 до 500°C.

Альтернативно, составы, способы и изделия могут включать, состоять из или по существу состоять из любых подходящих материалов, стадий или компонентов, раскрытых в настоящем документе. Составы, способы и изделия могут дополнительно или альтернативно быть составлены таким образом, чтобы не содержать или по существу не содержать каких-либо материалов (или веществ), стадий или компонентов, которые в противном случае не являются необходимыми для достижения функции или целей составов, способов и изделий.

Все диапазоны, раскрытые в настоящем документе, включают конечные точки, и конечные точки независимо сочетаются друг с другом (например, диапазоны «до 25 масс.% или, более конкретно, от 5 до 20 масс.%» включают конечные точки и все промежуточные значения диапазонов от «5 масс.% до 25 масс.%» и т. д.). «Сочетания» включают смешанные составы, смеси, сплавы, продукты реакции и т.п. Термины «первый», «второй» и т.п. не обозначают какой-либо порядок, количество или важность, а скорее используются для отличия одного элемента от другого. Указание элемента в единственном числе не ограничивает его количество и должно толковаться как охватывающие как единственное, так и множественное число, если иное не указано в настоящем документе или явно не противоречит контексту. «Или» означает «и/или», если явно не указано иное. «Воплощения», «примеры» и т.д. означают, что конкретный элемент, описанный в связи с примером, включен по меньшей мере в один пример, описанный в настоящем документе, и может присутствовать или не присутствовать в других примерах. Следует понимать, что описанные элементы могут быть объединены любым подходящим способом в различных аспектах. Фраза «их сочетание» или «сочетание, включающее по меньшей мере одно из вышеперечисленного» является открытой и включает один или более из перечисленных элементов и может включать другие подобные элементы, которых нет в списке.

Если в этом документе не указано иное, все стандарты испытаний являются самыми последними стандартами, действующими на дату подачи настоящей заявки или, если испрашивается приоритет, на дату подачи самой ранней приоритетной заявки, в которой появляется стандарт испытаний. Если не указано иное, технические и научные

термины, используемые в этом документе, имеют то же значение, которое обычно понимается специалистом в области техники, к которой относится данная заявка.

Соединения описаны с использованием стандартной номенклатуры. Если в этом документе не указано иное, термин «углеводород» означает соединение, которое включает углерод и водород, возможно с 1-3 гетероатомами.

Несмотря на то, что описаны конкретные аспекты, у заявителей или других специалистов в данной области техники могут возникнуть альтернативы, модификации, вариации, усовершенствования и существенные эквиваленты, которые являются или могут быть в настоящее время непредвиденными. Соответственно, прилагаемая формула изобретения в том виде, в котором она подана и в которую могут быть внесены поправки, предназначена для охвата всех таких альтернатив, модификаций, усовершенствований и существенных эквивалентов.



## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ преобразования сырья, содержащего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды, включающий:

предоставление катализатора гидрокрекинга, содержащего цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например, от 9 до 12 нанометров, и

от более 3 до 15 массовых процентов, например, от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга, и

приведение сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода для получения потока продуктов реакции, содержащих моноароматические углеводороды, преобразованные из дициклопентадиена.

2. Способ по п.1, в котором сырье и поток продуктов реакции дополнительно содержат инден или его производное, нафталин или его производное, или сочетание, содержащее по меньшей мере одно из указанных соединений.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий приведение по меньшей мере части потока продуктов реакции в контакт с катализатором селективного раскрытия кольца в присутствии водорода в зоне реакции селективного раскрытия кольца, где катализатор селективного раскрытия кольца содержит

цеолитовый носитель, имеющий молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 25 до 100, например, от 30 до 45, от 33 до 42 или от 35 до 40,

и от 0,01 до 20 массовых процентов, например, от 0,05 до 18 массовых процентов или от 0,1 до 15 массовых процентов металла, нанесенного путем пропитки на цеолитовый носитель катализатора селективного раскрытия кольца, исходя из общей массы катализатора селективного раскрытия кольца, где металл включает молибден, вольфрам, никель, кобальт, платину, палладий или сочетание, включающее по меньшей мере один из указанных элементов.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором цеолитовый носитель катализатора гидрокрекинга имеет общий объем пор менее  $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$  и включает Y-цеолит.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сырье содержит дициклопентадиен и его производные в количестве более 35 массовых процентов, например, более 40 массовых процентов или более 45 массовых процентов, исходя из общей массы сырья.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором дициклопентадиен приводят в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода при давлении от 500 до 3500 килопаскалей, температуре от 200 до 500°C и часовой объемной скорости жидкости от 0,5 до 6 час<sup>-1</sup>, например, при давлении от 1000 до 3000 килопаскалей, температуре от 250 до 450 °C и часовой объемной скорости жидкости от 1 до 5 час<sup>-1</sup> или при давлении от 1500 до 2500 килопаскалей, температуре от 300 до 400°C и часовой объемной скорости жидкости от 2 до 4 час<sup>-1</sup>.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором поток продуктов реакции содержит дициклопентадиен и его производные в количестве менее 5 массовых процентов, например, менее 3 массовых процентов дициклопентадиена или менее 1 массового процента дициклопентадиена, исходя из общей массы потока продуктов реакции.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором степень конверсии дициклопентадиена и его производных составляет более 70 массовых процентов, например, более 75 массовых процентов или более 80 массовых процентов, исходя из общей массы дициклопентадиена и его производных в сырье.

9. Способ преобразования сырья, содержащего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды, включающий

приведение сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода в зоне реакции гидрокрекинга при давлении от 500 до 3500 килопаскалей, температуре от 200 до 500°C и часовой объемной скорости жидкости от 0,5 до 6 час<sup>-1</sup>, например, при давлении от 1000 до 3000 килопаскалей, температуре от 250 до 450°C и часовой объемной скорости жидкости от 1 до 5 час<sup>-1</sup> или при давлении от 1500 до 2500 килопаскалей, температуре от 300 до 400°C и часовой объемной скорости жидкости от 2 до 4 час<sup>-1</sup>, для превращения по меньшей мере части дициклопентадиена в моноароматические углеводороды и получения потока промежуточных продуктов,

содержащих моноароматические углеводороды, преобразованные из дициклопентадиена, инден или его производное, нафталин или его производное, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений, где катализатор гидрокрекинга содержит цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например, от 9 до 12 нанометров, и

от более 3 до 15 массовых процентов, например, от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или их сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга, и

приведение по меньшей мере части потока промежуточного продукта в контакт с катализатором селективного раскрытия кольца в присутствии водорода в зоне реакции селективного раскрытия кольца при давлении от 1000 до 15000 килопаскалей и температуре от 100 до 700°C, например, от 3000 до 13000 кПа и от 200 до 600°C или от 5000 до 10000 кПа и от 300 до 500°C, для превращения по меньшей мере части индена или его производного, нафталина или его производного, или сочетания, включающего по меньшей мере одно из указанных соединений, в дополнительные моноароматические углеводороды, где катализатор селективного раскрытия кольца содержит

цеолитовый носитель, имеющий молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 25 до 100, например, от 30 до 45, от 33 до 42 или от 35 до 40, и

от 0,01 до 20 массовых процентов, например, от 0,05 до 18 массовых процентов или от 0,1 до 15 массовых процентов, металла, нанесенного путем пропитки на цеолитовый носитель катализатора селективного раскрытия кольца, исходя из общей массы катализатора селективного раскрытия кольца, где металл включает молибден, вольфрам, никель, кобальт, платину, палладий или сочетание, включающее по меньшей мере один из указанных элементов.

10. Способ по п.9, в котором катализатор селективного раскрытия кольца содержит  $\beta$ -цеолит.

11. Способ по п.9 или п.10, в котором подаваемый в зону реакции селективного раскрытия кольца материал содержит дициклопентадиен и его производные в количестве менее 5 массовых процентов, например, менее 3 массовых процентов или менее 1 массовых процентов, исходя из общей массы подаваемого в зону реакции селективного раскрытия кольца материала.

12. Способ по любому из пп.9-11, в котором

(i) общая степень конверсии дициклопентадиена и его производных составляет более 70 массовых процентов, например, более 80 массовых процентов или более 90 массовых процентов, исходя из общей массы дициклопентадиена и его производных в сырье;

(ii) общая степень конверсии  $C_{9+}$  углеводородов составляет более 60 массовых процентов, например, более 70 массовых процентов или более 80 массовых процентов, исходя из общей массы  $C_{9+}$  углеводородов в сырье, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из вышеперечисленного.

13. Способ по любому из пп.9-12, в котором

(i) общий выход моноароматических углеводородов составляет более 10 массовых процентов, например, более 20 массовых процентов или более 30 массовых процентов, рассчитанный в соответствии с уравнением 1:

$$\text{Выход МАУ (масс. \%)} = 100 \times (\text{МАУ}_{\text{продукта}} - \text{МАУ}_{\text{сырья}}) / C_{9+\text{сырья}} \quad (\text{Уравнение 1}),$$

где  $\text{МАУ}_{\text{продукта}}$  представляет собой массу моноароматических углеводородов в продукте реакции;

$\text{МАУ}_{\text{сырья}}$  представляет собой массу моноароматических углеводородов в сырье, и  $C_{9+\text{сырья}}$  представляет собой массу дициклопентадиена и его производных, индена и его производных и нафталина и его производных в сырье;

(ii) общая селективность по моноароматическим углеводородам составляет более 25%, например, более 30% или более 35%, рассчитанная в соответствии с уравнением 2:

Селективность по МАУ =  $100 \times \text{Выход МАУ} / \text{Степень конверсии } C_{9+}$  углеводородов

(Уравнение 2)

где степень конверсии  $C_{9+}$  углеводородов представляет собой уменьшение количества  $C_{9+}$  углеводородов в массовых процентах, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из вышеперечисленного.

14. Интегрированный способ преобразования сырья, содержащего дициклопентадиен, в моноароматические углеводороды, включающий:

приведение сырья в контакт с катализатором гидрокрекинга в присутствии водорода в зоне реакции гидрокрекинга для превращения по меньшей мере части дициклопентадиена в моноароматические углеводороды и получения потока промежуточных продуктов, содержащих моноароматические углеводороды,

преобразованные из дициклопентадиена, инден или его производное, нафталин или его производное, или сочетание, включающее по меньшей мере одно из указанных соединений, где катализатор гидрокрекинга содержит

цеолитовый носитель, имеющий средний диаметр пор от 5 до 13 нанометров, например, от 9 до 12 нанометров, и

от более 3 до 15 массовых процентов, например, от 5 до 15 массовых процентов молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, платины, палладия или сочетания, включающего по меньшей мере один из указанных элементов, нанесенных путем пропитки на цеолитовый носитель, исходя из общей массы катализатора гидрокрекинга, и

приведение по меньшей мере части потока промежуточных продуктов в контакт с катализатором селективного раскрытия кольца в присутствии водорода в зоне реакции селективного раскрытия кольца, для превращения по меньшей мере части индена или его производного, нафталина или его производного, или сочетания, включающего по меньшей мере одно из указанных соединений, в дополнительные моноароматические углеводороды,

где зона реакции гидрокрекинга и зона реакции селективного раскрытия кольца находятся в одном реакторе.

15. Интегрированный способ по п.14, в котором катализатор селективного раскрытия кольца содержит

цеолитовый носитель, имеющий молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 25 до 100, например, от 30 до 45, от 33 до 42 или от 35 до 40, и

от 0,01 до 20 массовых процентов, например, от 0,05 до 18 массовых процентов или от 0,1 до 15 массовых процентов, металла, нанесенного путем пропитки на цеолитовый носитель катализатора селективного раскрытия кольца, исходя из общей массы катализатора селективного раскрытия кольца, причем металл включает молибден, вольфрам, никель, кобальт, платину, палладий или сочетание, включающее по меньшей мере один из указанных элементов.