



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1906272 B

(45) 授权公告日 2010.09.08

(21) 申请号 200480040758.2

(22) 申请日 2004.12.13

(30) 优先权数据

MI2004A000077 2004.01.22 IT

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.07.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/014165 2004.12.13

(87) PCT申请的公布数据

WO2005/071045 EN 2005.08.04

(73) 专利权人 波利玛利欧洲股份公司

地址 意大利布林迪西

(72) 发明人 V·阿卡 A·波斯科洛波斯科勒托

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C10G 47/18 (2006.01)

C10G 47/20 (2006.01)

C07C 4/18 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0109962 A, 1984.06.13, 说明书全文; 权利要求 1-12。.

EP 0138617 A, 1985.04.24, 说明书第 2 页最后一段; 权利要求 1, 6, 10, 12; 实施例 1; 说明书第 4 页第 1 段; 第 5 页第 1 段; 第 8 页第 4 段。.

US 5689027 A, 1997.11.18, 说明书栏 4 的最后一段; 权利要求 1-4, 9, 10, 20; 栏 8 的最后一段。.

审查员 张建国

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

烷基芳族烃的催化加氢脱烷基化方法

(57) 摘要

单独催化加氢脱烷基化包含 C₈-C₁₃ 烷基芳族化合物并任选地与 C₄-C₉ 脂族和脂环族产品混合的烃的方法, 其包括在氢气的存在下, 在 400-650 °C 的温度, 2-4MPa 的压力和 H₂/原料摩尔比为 3-6 的条件下, 用催化剂连续处理所述烃组合物, 其中催化剂由按原样的或以粘合形式的 ZSM-5 沸石组成, 其中 ZSM-5 中 Si/Al 摩尔比为 5-35, 其由选自 IIB、VIB、VIII 族的至少一种金属改性。

1. 一种烃的单独催化加氢脱烷基化方法,其中该烃包含 C_8-C_{13} 烷基芳族化合物,其任选地与 C_4-C_9 脂族和脂环族产品混合,该方法包括在氢气的存在下,在温度为 $400-650^{\circ}C$ 、压力为 $2-4MPa$ 和 H_2 /原料摩尔比为 $3-6$ 的条件下用催化剂连续处理所述烃组合物,其中该催化剂由 ZSM-5 沸石组成,该 ZSM-5 沸石具有的 Si/Al 摩尔比为 $5-35$,并由选自 IIB、VIB、VIII 族的至少一种金属改性。

2. 权利要求 1 的方法,其中该加氢脱烷基化反应在以下条件下进行:温度为 $450-580^{\circ}C$,压力为 $2.8-3.6MPa$, H_2 /原料摩尔比为 $3.8-5.2$,和反应物流量能够保证根据烃流计算的液体时空速度为 $3-5$ 小时⁻¹。

3. 权利要求 2 的方法,其中该液体时空速度为 $3.5-4.5$ 小时⁻¹。

4. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中进行加氢脱烷基化的烃原料包含 C_8-C_{13} 烷基芳族化合物,其选自乙基苯、二甲苯、丙基苯、乙基甲苯、三甲基苯、二乙基苯、乙基二甲苯、四甲基苯、丙基甲苯、乙基三甲基苯、三乙基苯、二丙基甲苯。

5. 权利要求 4 的方法,其中该 C_8-C_{13} 烷基芳族烃原料来自重整单元、或来自进行热解工艺的单元、或来自蒸汽裂解。

6. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中进行加氢脱烷基化的烃原料包含 C_8-C_{13} 烷基芳族化合物,其任选地与 C_4-C_9 脂族和脂环族产品以及包含杂原子的有机化合物混合。

7. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中该催化剂由采用粘合剂粘合的 ZSM-5 沸石组成,该粘合剂选自氧化铝,其中包括假勃姆石和 γ -氧化铝;粘土,其中包括高岭石、绿土、蒙脱土;二氧化硅;硅铝酸盐;氧化钛和氧化锆;它们的混和物,其中沸石/粘合剂重量比为 $100/1-1/10$ 。

8. 权利要求 7 的方法,其中用选自 IIB、VIB 和 VIII 族的至少一种金属改性该 ZSM-5 催化剂/粘合剂。

9. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中属于 IIB、VIB 和 VIII 族的金属选自钼、锌、镍、钴、钯和它们的混合物。

10. 权利要求 9 的方法,其中该金属是钼。

11. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中该 ZSM-5 沸石的特征在于 Si/Al 摩尔比为 $15-30$ 。

12. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中根据选自浸渍、离子交换、气相沉积或表面吸附的技术将金属分散在催化剂上。

13. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中根据包括以下步骤的方法用 IIB、VIB 和 VIII 族金属浸渍按原样或以粘合形式的 ZSM-5 沸石:

- 制备待负载在介质上的金属化合物的一种或多种溶液;
- 用上述溶液浸渍沸石;
- 干燥如此浸渍的沸石;
- 在 $400-650^{\circ}C$ 的温度锻烧该浸渍并干燥的沸石;和
- 任选地重复上述步骤一次或若干次。

14. 权利要求 13 的方法,其中通过用水溶液或含水有机溶液浸渍将金属分散在催化剂上,有机溶剂选自醇、酮和腈或它们的混合物,其以使得金属在催化剂中的最终总含量为 $0.1-10$ 重量%的浓度含有金属的至少一种水可溶的或有机可溶的化合物。

15. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中金属在催化剂中的总含量为 $0.5-8$ 重量%。

烷基芳族烃的催化加氢脱烷基化方法

[0001] 本发明涉及一种烷基芳族烃的催化加氢脱烷基化方法。

[0002] 更具体地说,本发明涉及一种烃组合物的催化加氢脱烷基化方法,该烃组合物包含 C_8-C_{13} 烷基芳族化合物,其任选地与 C_4-C_9 脂族和脂环族产品混合。

[0003] 甚至更具体地,本发明涉及一种与脂族产品混合的烷基芳族烃的催化加氢脱烷基化方法,其中几乎定量地抑制了伴随的烷基转移、异构化、歧化和缩合反应。这导致苯、甲苯和乙烷 (BTE) 的高生产率,并减少或不形成甲烷和基本上为萘和二苯基产物的缩合产物。

[0004] 在文献中烷基芳族烃的催化加氢脱烷基化方法是已知的。例如,欧洲专利 138,617 描述了利用加氢脱烷基化转化烷基芳族烃的方法,其包括在常规反应条件下,利用由钼改性的沸石催化剂处理基本上由乙基苯和二甲苯组成的烃流。然而,所述方法中,所述一般性反应条件不允许加氢脱烷基化反应不存在同时发生的异构化、烷基转移、歧化和缩合反应。从现有技术描述的各种其它方法中也出现了向着选择性催化加氢脱烷基化进行的局限性。一些情况中,所述反应实际上形成了对应于异构化、烷基转移、歧化和缩合反应的次级反应。

[0005] 本申请人现在已发现可以通过选择合适的操作条件和沸石催化剂配方,单独催化加氢脱烷基化 C_8-C_{13} 烷基芳族烃成为苯、甲苯和乙烷 (BTE),而没有总是代表已知技术方法的特征的伴随的烷基转移、歧化、异构化和缩合反应。

[0006] 特别地,在使用本发明的操作条件和催化剂组成的情况下,已经令人吃惊地发现加氢脱烷基化反应不仅定量选择性地向着形成苯和甲苯的方向进行,而且苯/甲苯比例总是明确地有利于苯。因此该方法的经济优点可以涉及两个反应物流的内在价值:液相用于有利的苯和甲苯值,特别注意苯的产生量总是高于甲苯;气相可以用于循环在任何热解工艺中产生的乙烷,例如循环至烘炉,并回收相当多该循环保证的能量。

[0007] 因此本发明的一个目的涉及一种烃组合物的单独催化加氢脱烷基化方法,其中该烃组合物包括 C_8-C_{13} 烷基芳族化合物,其任选地与 C_4-C_9 脂族和脂环族产品混合,该方法包括在氢气的存在下,在温度为 $400-650^{\circ}\text{C}$ 、优选 $450-580^{\circ}\text{C}$,压力为 $2-4\text{MPa}$ 、优选 $2.8-3.6\text{MPa}$,和 $\text{H}_2/\text{原料}$ 摩尔比为 $3-6$ 、优选 $3.8-5.2$ 的条件下用催化剂连续处理所述烃组合物,其中该催化剂由 ZSM-5 沸石载体介质组成,该 ZSM-5 沸石载体介质具有的 Si/Al 摩尔比为 $5-35$,并由选自 IIB、VIB、VIII 族的至少一种金属改性。

[0008] 根据本发明,进行加氢脱烷基化的烃原料包括 C_8-C_{13} 烷基芳族化合物,例如乙基苯、二甲苯、二乙基苯、乙基二甲苯、三甲基苯、四甲基苯、丙基苯、乙基甲苯、丙基甲苯等。例如,所述原料可以得自于重整单元的流出物或形成热解工艺例如蒸汽裂解的单元,并任选地包含 C_4-C_9 脂族和脂环族产品的混合物,以及含杂原子例如硫的有机化合物,其通常含量为来自重整单元或热解工艺的原料中的含量。

[0009] 也可以对用于本方法的烃原料进行分离处理,例如蒸馏或萃取,以浓缩随后待进行加氢脱烷基化的产品,或可以对其进行芳构化工艺处理,以提高烷基芳族烃的浓度并降低链烷烃的浓度。还可能需要对上述原料进行先前的氢化以消除存在于脂族化合物中的不饱和度,以及芳环的相同烷基取代基上的不饱和度。所述同一氢化可以从通常存在于待处

理原料中的物质中除去硫、氮或氧,即使这后一方面不是特别的重要,因为根据本发明在催化加氢脱烷基化条件下,这些杂原子被定量地除去(例如,作为 H₂S 的硫)。

[0010] 根据本发明,该加氢脱烷基化催化剂由用至少一种金属改性的 ZSM-5 沸石组成,该金属选自 IIB、VIB 和 VIII 族,特别是钼、锌、镍、钴、钡或它们的混合物(例如,钼/锌和钼/钴),其中金属对加氢脱烷基化施加协同作用。本发明的单独或成对使用的金属对象中,优选金属为钼。沸石载体介质的组成对于本发明的实施方案特别重要,设计其以使得烷基芳族化合物的加氢脱烷基化在基本上没有次级异构化、烷基转移、歧化和缩合反应的情况下进行。实际上已经证实使用富含铝,特别是 Si/Al 摩尔比为 5-35、优选 15-30 的 ZSM-5 沸石有助于获得所需结果。

[0011] ZSM-5 沸石可以在市场上获得,或可以根据美国专利 3,702,886 和 4,139,600 中描述的方法制备。ZSM-5 沸石的结构由 Kokotailo 等人(“Nature”,第 272 期,第 437 页,1978)和 Koningsveld 等人(“Acta Cryst”,第 B43 期,第 127 页,1987;“Zeolites”,第 10 期,第 235 页,1990 年)描述。

[0012] 该方法中,为了本发明的目的,优选以粘合形式使用该沸石催化剂,使用赋予其形状和坚实度(consistency)例如耐机械性的粘合物,使得该沸石/粘合剂催化剂适合方便地用于工业用反应器。粘合剂的实例包括氧化铝,其中包括假勃姆石(pseudo-bohemite)和 γ -氧化铝;粘土,其中包括高岭石、蛭石、绿坡缕石、绿土、蒙脱土;二氧化硅;硅铝酸盐;氧化钛和氧化锆;上述两种或更多种的结合物,其使用量使得沸石/粘合剂重量比为 100/1-1/10。

[0013] 可以按照常规技术例如浸渍、离子交换、汽相沉积或表面吸附,将金属分散在沸石或沸石/粘合剂催化剂中。优选使用初期的浸渍技术,用水溶液或含水有机溶液(有机溶剂优选选自醇、酮和腈或它们的混合物),其包含该金属的至少一种水可溶的和/或有机可溶的化合物,金属在催化剂中的最终总含量为 0.5-10 重量%。

[0014] 用 IIB、VIB 和 VIII 族金属浸渍有或者没有粘合剂的沸石。特别地,可以按照以下方法处理粘合或没有粘合的催化剂,该方法包括:

[0015] - 制备待负载在介质上的金属化合物的一种或多种溶液;

[0016] - 用上述溶液浸渍沸石;

[0017] - 干燥如此浸渍的沸石;

[0018] - 在 400-650°C 的温度锻烧该浸渍并干燥的沸石;

[0019] - 根据需要任选地重复上述步骤一次或若干次。

[0020] 使用的金属化合物实例是:乙酸钼(II)、钼酸铵(VI)、二钼酸二铵(III)、七钼酸铵(VI)、磷钼酸铵(VI)、和类似的钠盐和钾盐,溴化钼(III)、氯化钼(III)-(V)、氟化钼(VI)、氯化钼(VI)、硫化钼(IV)-(VI)、钼酸和相应酸铵、钠盐和钾盐,以及氧化钼(II-VI);乙酸钴(II)、乙酰丙酮钴(II)、乙酰丙酮钴(III)、苯甲酰丙酮钴(II)、2-乙基己酸钴(II)、氯化钴(II)、溴化钴(II)、碘化钴(II)、氟化钴(II)-(III)、碳酸钴(II)、硝酸钴(II)、硫酸钴(II);乙酸镍(II)、乙酰丙酮镍(II)、溴化镍(II)、碳酸镍(II)、硝酸镍(II)、氯化镍(II)、碘化镍(II)、钼酸镍(II)、硫酸镍(II);乙酸锌(II)、乙酰丙酮锌(II)、氯化锌(II)、溴化锌(II)、柠檬酸锌(II)、酒石酸锌(II)、氟化锌(II)、碘化锌(II)、钼酸锌(II)、硝酸锌(II)、硫酸锌(II)、硫化锌(II);乙酸钡(II)、乙酰丙酮钡(II)、溴化钡

(II)、氯化钼 (II)、碘化钼 (II)、硝酸钼 (II)、硫酸钼 (II)、硫化钼 (II)、三氟乙酸钼 (II)。

[0021] 在浸渍结束时,单独或成对的金属在催化剂中的总含量为 0.1-10 重量%,优选 0.5-8 重量%。

[0022] 在催化剂制备结束时,将其进料到连续进料烃原料和氢气的固定床反应器中。在这方面,不仅控制至此描述的绝对重要的实验参数,并且选择反应物的流量,以获得任选地与 C₄-C₉ 脂族和脂环族烃混合的 C₈-C₁₃ 芳族烃的加氢脱烷基化选择性。烃和氢气混合物的进料流量必须保证根据烃流计算的 LHSV (液体时空速度) 为 3-5 小时⁻¹,更优选 3.5-4.5 小时⁻¹。为此,氢气和进料原料之间的摩尔比必须保持为 3-6 摩尔/摩尔,更优选 3.8-5.2 摩尔/摩尔。

[0023] 使用的实验装置包括由不锈钢制成的固定床反应器 (内径为 20 毫米,总高度 84.5 厘米)、围绕反应器的电加热设备、冷却设备、气液分离器 and 高压液泵。

[0024] 将催化剂装入利用自动控制保持恒温的反应器的等温区域。反应器的剩余体积填充颗粒状惰性固体,例如刚玉,以保证在催化床之前反应物气流的最佳分布和混合,以及提供反应的热量的最佳分布和混合。

[0025] 位于反应器之前在 200-400°C、优选 250-320°C 运转的预热器也有助于确保反应物 (原料和氢气) 在气相中与催化剂最佳接触。该系统有利于在非常短的时间内建立等温条件,不限于单独的固定床,而是沿着整个反应器能够更容易并更精确地控制催化剂的工作温度。每隔一段时间分离该反应产生的液体和气体流出物,并用气相色谱法分析。

[0026] 下列实施例提供了对本发明方法的进一步说明,但是决不应该被认为是限定所附权利要求标明的范围。

[0027] 制备催化剂的参考实施例:

[0028] 催化剂 A (对比)

[0029] 通过混合 ZSM-5 沸石和作为粘合剂的氧化铝 (两相重量比为 60/40),并挤出混合物来制备获得催化剂 A。

[0030] 在空气中在 550°C 煅烧挤出的产物 5 小时,其 BET 表面积是 290 平方米/克。

[0031] 一旦达到室温,将其粉碎并筛分以产生尺寸 20-40 目 (0.84-0.42 毫米) 的粉末,使得 12.4g 催化剂粉末占据 20ml 等效 (equivalent) 体积。

[0032] 催化剂 B

[0033] 通过在约 25°C 用包含 1.88 克钼酸铵 [(NH₄)₆MO₇O₂₄ · 4H₂O] 的水溶液 (60ml) 浸渍催化剂 A (50g) 16 小时,随后放在氮气流下 12 小时,在真空下在烘箱中以 120°C 干燥 4 小时,并在空气中以 550°C 煅烧 5 小时来获得催化剂 B。催化剂中的钼含量计算为 2.0 重量%,利用 ICP-MS 分析测定为 2.1%。

[0034] 催化剂 C

[0035] 通过用包含 0.78g 钼酸铵 [(NH₄)₆MO₇O₂₄ · 4H₂O] 的水溶液 (17ml) 浸渍催化剂 A (14g),随后按照用于制备催化剂 B 的方法来获得催化剂 C。计算的钼含量是 3.0 重量%,通过 ICP-MS 获得的值为 3.05 重量%。

[0036] 催化剂 D

[0037] 通过用包含 3.76g 钼酸铵 [(NH₄)₆MO₇O₂₄ · 4H₂O] 的水溶液 (60ml) 浸渍催化剂 A (50g),随后按照用于制备催化剂 A 的方法来获得催化剂 D。计算的钼含量是 3.9 重量%,

通过 ICP-MS 获得的值为 4.1 重量%。

[0038] 催化剂 E

[0039] 通过分为两个步骤浸渍催化剂 A(50g) 来获得催化剂 E:首先用包含 1.88g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 的水溶液 (60ml) 浸渍, 随后用包含 2.77g 乙酸锌二水合物 $[\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的水溶液 (50ml) 第二次浸渍。按照催化剂 B 的描述进行用第一金属浸渍的过程, 但是不煅烧, 随后使用相同的操作程序用第二金属浸渍, 并最后在空气中以 550°C 煅烧 5 小时。

[0040] 催化剂中计算的钼和锌含量分别是 2.0 重量%和 1.6 重量%, 与通过 ICP-MS 测定的值 2.0 重量%和 1.7 重量%相比。

[0041] 催化剂 F

[0042] 通过分为两个步骤浸渍催化剂 A(20g) 来获得催化剂 F:首先用包含 1.15g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 的水溶液 (24ml) 浸渍, 随后用包含 0.5g 硝酸钴六水合物 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 的水溶液 (23ml) 第二次浸渍。按照催化剂 E 的描述用两种金属进行浸渍过程。

[0043] 催化剂中计算的钼和钴含量分别是 3.0 重量%和 0.5 重量%, 与通过 ICP-MS 测定的值 3.0 重量%和 0.5 重量%相比。

[0044] 催化剂 G

[0045] 按照用于制备催化剂 B 的方法, 通过用包含 1.85g 硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 的水溶液 (50.5ml) 浸渍催化剂 A(50g) 来获得催化剂 G。

[0046] 计算的镍含量是 0.74 重量%, 相对于通过 ICP-MS 获得的值为 0.77 重量%。

[0047] 催化剂 H

[0048] 按照用于制备催化剂 B 的方法, 通过用包含 4.0g 硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 的水溶液 (60ml) 浸渍催化剂 A(50g) 来获得催化剂 H。

[0049] 计算的镍含量是 1.6 重量%, 相对于通过 ICP-MS 获得的值为 1.7 重量%。

[0050] 催化剂 I

[0051] 按照用于制备催化剂 B 的方法, 通过用 20ml 丙酮中 0.6g 乙酸钯 $[\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2]$ 水溶液浸渍催化剂 A(14g) 来获得催化剂 I。

[0052] 计算的钯含量是 2.0 重量%, 与通过 ICP-MS 获得的值 2.1 重量%相比。

[0053] 实施例 1-4(对比)

[0054] 在反应器中装入 20cm^3 (12.4g) 催化剂 A, 其中剩余体积用刚玉颗粒填充, 以保证反应物流的最佳分布和混合, 以及提供给反应的热量的最佳分布混合。

[0055] 将合适地与氢气混合并预热至 280°C 的下表 1 中标明组成的两种不同原料交替地进料至反应器中。两种原料中, 由 C_4 - C_9 产品和饱和的 C_5 二氢化茚环负载脂族部分。

[0056] 表 1- 进料原料的组成

[0057]

	原料 1 (wt%)	原料 2 (wt%)
乙基苯	43	34

	原料 1 (wt%)	原料 2 (wt%)
邻,间,对 - 二甲苯	20	32
2,3- 二氢化茚	12	9
异丙基苯	1	1
正 - 丙基苯	3	3
2-,3-,4- 乙基甲苯	16	16
Σ (C_4 - C_9 脂族 + C_{9+} 芳族)	5	5
总计	100	100

[0058] 在 3MPa 的压力下进行反应,反应物原料流量使得 LHSV 为 3.9-4.1 小时⁻¹, H₂/ 原料摩尔比为 4.2-4.4。结果列于下表 2 中。

[0059] 表 2

[0060]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
催化剂	A	A	A	A
金属	-	-	-	-
反应温度	450°C	510°C	510°C	550°C
原料	原料 1	原料 1	原料 2	原料 2
原料转化率 (%)	80.0	80.2	78.6	81.3
液体流出物组成	wt%	wt%	wt%	wt%
甲烷	3.2	6.9	10.3	13.8
ΣC_2	7.0	10.8	11.2	11.4
ΣC_3	7.9	3.0	3.1	1.3
ΣC_4-C_5	0.1	0.1	-	-

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
乙基苯	2.6	1.5	0.9	0.8
邻,间,对-二甲苯	15.1	14.8	15.9	14.5
2,3-二氢化茚	-	-	-	-
异丙基苯	-	-	-	-
Σ C ₉ -C ₉₊ 芳族	6.9	5.6	5.5	5.0
苯	27.4	26.6	24.0	26.3
甲苯	29.6	31.1	28.4	26.9
总计	100.0	100.0	100.0	100.0
Σ (苯 + 甲苯)	57.0	57.7	52.4	53.3
(苯 + 甲苯) 的选择性 (wt%)	71.3	71.9	66.7	65.6
R(苯 + 甲苯)	0.93	0.86	0.76	0.98

[0061] 实施例 5-20

[0062] 使用与上述实施例 1-4 相同的方法,实质性差异是用如上所述催化剂 B-I 代替催化剂 A。结果标明于附表 3、4 和 5 中。

[0063] 表 3

[0064]

	实施例 1	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
催化剂	A	B	D	G	H	I
金属	-	Mo 2wt%	Mo 4wt%	Ni 0.8wt%	Ni 1.7wt%	Pd 2wt%
反应温度	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C
原料	原料 1	原料 1	原料 1	原料 1	原料 1	原料 2
原料转化率 (%)	80.0	81.8	80.7	81.2	83.2	81.4
液体流出物组成	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%

	实施例 1	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
甲烷	3.2	0.6	0.4	1.7	1.7	0.4
ΣC_2	7.0	19.0	18.0	11.4	14.5	18.0
ΣC_3	7.9	2.7	2.1	5.9	5.5	3.1
ΣC_4-C_5	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1
乙基苯	2.6	0.7	0.5	2.3	1.1	0.2
邻,间,对-二甲苯	15.1	15.9	14.6	14.3	13.7	15.6
2,3-二氯化茚	-	-	-	-	-	-
异丙基苯	-	-	-	-	-	-
ΣC_9-C_{9+} 芳族	6.9	3.2	4.3	5.7	4.4	3.8
苯	27.4	37.1	37.5	30.6	31.5	29.5
甲苯	29.6	20.7	22.6	28.0	27.5	29.3
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Σ (苯 + 甲苯)	57.0	57.8	60.1	58.6	59.0	58.8
(苯 + 甲苯) 的选择性 (wt%)	71.3	70.7	74.5	72.2	70.9	72.2
R(苯 + 甲苯)	0.93	1.79	1.66	1.09	1.15	1.01

[0065] 表 4

[0066]

实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
B	B	B	C	C	G	H	I	I
Mo 2wt%	Mo 2wt%	Mo 2wt%	Mo 3wt%	Mo 3wt%	Ni 0.8wt%	Ni 1.7wt%	Pd 2wt%	Pd 2wt%
510°C	510°C	550°C	510°C	550°C	510°C	510°C	510°C	525°C
原料 1	原料 2	原料 2	原料 2	原料 2	原料 1	原料 1	原料 2	原料 2
85.8	84.5	88.7	86.0	86.5	83.6	85.2	86.2	87.0
wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
1.3	3.2	7.0	1.0	3.5	3.5	5.8	2.8	2.9
17.3	20.6	19.2	18.1	17.7	12.3	14.1	16.5	16.8
2.0	3.8	2.2	1.4	1.4	5.0	2.6	1.9	0.9
0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	-	-	-
0.3	0.2	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1
催化剂								
金属								
反应温度								
原料								
原料转化率 (%)								
液体流出物组成								
甲烷								
ΣC_2								
ΣC_3								
ΣC_4-C_5								
乙基苯								

	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
邻,间,对-二甲苯	10.4	13.1	10.0	9.9	12.4	13.7	12.4	11.4	10.9
2,3-二氯化苄	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙基苯	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΣC_9-C_{9+} 芳族	3.9	3.0	1.9	4.0	1.8	4.6	3.0	3.1	4.0
苯	35.4	27.2	29.6	36.0	29.9	32.8	30.3	32.9	34.4
甲苯	29.3	28.8	29.9	29.5	32.8	27.4	30.8	31.3	30.0
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Σ (苯 + 甲苯)	64.7	56.0	59.5	65.5	62.7	60.2	61.1	64.2	64.4
(苯 + 甲苯) 的选 择性 (wt%)	75.4	66.3	67.1	76.2	72.5	72.0	71.7	74.5	74.0
R(苯 + 甲苯)	1.21	0.94	0.99	1.22	0.91	1.20	0.98	1.05	1.15

[0067] 表 5

[0068]

	实施例 19	实施例 20
催化剂	E	F
金属	Zn 1.7wt% +Mo 2wt%	Co 0.5wt% +Mo 3wt%
反应温度	510°C	450°C
原料	原料 2	原料 2
原料转化率 (%)	84.3	80.3
液体流出物组成	wt%	wt%
甲烷	3.8	1.0
ΣC_2	16.5	19.7
ΣC_3	5.7	2.8
ΣC_4-C_5	0.1	0.1
乙基苯	0.8	0.3
邻,间,对-二甲苯	13.1	17.0
2,3-二氢化茚	-	-
异丙基苯	-	-
ΣC_9-C_{9+} 芳族	3.3	3.6
苯	29.6	32.6
甲苯	27.1	22.9
总计	100.0	100.0
Σ (苯 + 甲苯)	56.7	55.5
(苯 + 甲苯) 的选择性 (wt%)	67.3	69.1
R(苯 + 甲苯)	1.09	1.42

[0069] 在 450°C 用原料 1 (参见表 3) 进行的加氢脱烷基化反应表明: 相对于用催化剂按原样进行的反应 (实施例 1), 根据本发明存在所述金属之一和 ZSM-5 如何明显有利于芳族

烃的选择性脱烷基化,通过抑制伴随产生甲烷来有助于乙烷净增长。此外,不仅增加了苯和甲苯的产量,而且它们(苯/甲苯)的重量比变得出人意料并且明显地有利于苯(实施例5-8)。在用原料2进行反应的情况下(实施例9),除了对于原料1已经表明的正面结果,观察到即便使用更大量的二甲苯(相对于原料1约1.5倍重量),其在流出物中的浓度没有增加,保持与用原料1进行反应产生的流出物有关的典型值。这进一步清楚地表明在“重质”原料的情况下(通过增加二甲苯的含量),本发明的方法、目标保证选择性脱烷基化没有伴随的异构化、烷基转移、歧化和缩合反应的能力。

[0070] 在高于450°C的温度(表4),和总是在用金属浸渍的催化剂存在下,同时使原料(1和2)的转化率和苯加上甲苯的选择性进一步明显增加,产生的苯和甲苯之间的比例仍然有利于苯。对于液相中获得的产物所观察到的选择性增加也在气相中观察到,其中记录了乙烷产量的增加,然而甲烷浓度的增加与被选择性脱烷基的二甲苯和C₉-C₉₊芳族烃含量进一步降低直接相关(实施例10-18)。

[0071] 该结果特别重要,因为用本发明方法目标的每个单程转化的二甲苯和高级芳族烃的量达到持续循环流出物中剩余物的程度。

[0072] 在450°C和510°C用由成对金属浸渍的催化剂进行加氢脱烷基化反应(实施例19-20,表5)相对于单一的金属进一步改善了苯/甲苯比例(即,它使得反应有利于苯)、全部脱烷基化产物,使其更加具有选择性。

[0073] 实施例2双、5双、10双

[0074] 表6表明所述实施例与前述实施例中与加氢脱烷基化反应有关的实施例具有相当大的差异,即,将二甲基二硫醚(DMDS)形式的硫加入至原料1中。

[0075] 表6

[0076]

	实施例2	实施例2 双	实施例5	实施例5 双	实施例10	实施例10 双
催化剂	A	A	B	B	B	B
金属	-	-	Mo 2wt%	Mo 2wt%	Mo 2wt%	Mo 2wt%
反应温度	510°C	510°C	450°C	450°C	510°C	510°C
原料	原料1	原料1	原料1	原料1	原料1	原料1
存在DMDS(ppm/w)*	-	200	-	200	-	200
原料转化率(%)	80.2	82.8	81.8	82.0	85.8	85.1
苯	26.6	24.7	37.1	36.0	35.4	33.7

	实施例 2	实施例 2 双	实施例 5	实施例 5 双	实施例 10	实施例 10 双
甲苯	31.1	29.8	20.7	21.4	29.3	30.3
Σ (苯 + 甲苯)	57.7	54.5	57.8	57.4	64.7	64.0
(苯 + 甲苯) 的选择性 (wt%)	71.9	65.8	70.7	70.0	75.4	75.2
R(苯 + 甲苯)	0.86	0.83	1.79	1.68	1.21	1.11

[0077] * 硫当量等于 136ppm/w

[0078] 在操作条件下, 定量氢化脱硫本发明的对象原料, 液体流出物中相应保留的 H_2S 低于 0.5ppm/w。

[0079] 表 6 的实施例表明当用金属浸渍催化剂时, 加氢脱烷基化反应在催化活性没有任何改变的情况下进行。特别地, 在 450°C 已经很明显, 得到的苯加上甲苯的收率结果和苯 / 甲苯比例明显高于在 510°C 用未处理的催化剂得到的结果, 然而在两个温度下的原料转化率是相同的。