



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109689842 B

(45) 授权公告日 2021.01.29

(21) 申请号 201780055434.3	B01J 23/42 (2006.01)
(22) 申请日 2017.09.07	B01J 23/44 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109689842 A	B01J 23/46 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.04.26	B01J 29/06 (2006.01)
(30) 优先权数据 16188306.1 2016.09.12 EP	C10G 45/64 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2019.03.08	C10G 45/70 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/IB2017/055397 2017.09.07	C07C 15/04 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02018/047093 EN 2018.03.15	C07C 15/06 (2006.01)
(73) 专利权人 沙特基础工业全球技术有限公司 地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市	C07C 15/08 (2006.01)
(72) 发明人 阿希姆·库马尔·高希 阿拉·克汗马梅多娃 (续)	B01J 23/08 (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 代理人 陈知宇	B01J 23/63 (2006.01)
(51) Int.Cl.	C10G 47/18 (2006.01)
C10G 45/62 (2006.01)	C10G 47/16 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)	B01J 29/40 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)	B01J 35/10 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)	C10G 35/095 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)	B01J 29/44 (2006.01)
	B01J 29/87 (2006.01) (续)
	(56) 对比文件
	CN 104395436 A, 2015.03.04
	CN 104395436 A, 2015.03.04
	CN 105413741 A, 2016.03.23
	WO 2015189058 A1, 2015.12.17
	CN 1290193 A, 2001.04.04
	CN 1098084 A, 1995.02.01
	CN 103025686 A, 2013.04.03
	US 2014039233 A1, 2014.02.06
	审查员 孟令柱
	权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

加氢裂化方法

(57) 摘要

一种用于使2,4-二甲基戊烷和/或2,2,3-三甲基丁烷加氢裂化的方法可以包括:在氢存在的情况下使加氢裂化进料流与加氢裂化催化剂接触,其中,基于加氢裂化进料流的总重量,加氢裂化进料流包含至少0.5wt%的2,4-二甲基戊烷

和/或2,2,3-三甲基丁烷;并且其中,加氢裂化催化剂包含具有5至6A的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石;优选地加氢裂化催化剂包含具有5至6A的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石和具有6至8A的孔径和10至80的二氧化硅与氧化铝摩尔比的大孔沸石,其中,加氢金属沉积在中孔沸石和大孔沸石上。

CN 109689842 B

[接上页]

(72) 发明人 斯科特·A·史蒂文森
路易斯·阿兰布罗
大卫·L·沙利文 孔·恩固因

(51) Int.Cl.
B01J 23/62 (2006.01)

1. 一种使2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷中的至少一种加氢裂化的方法,包括:
在包括425至580°C的温度、300至5000kPa表头压力的压力和0.1至30h⁻¹的重时空速的工艺条件下在氢存在的情况下使加氢裂化进料流与加氢裂化催化剂接触以产生包含苯的加氢裂化产物流;

其中,基于所述加氢裂化进料流的总重量,所述加氢裂化进料流包含含有至少0.5wt%的2,4-二甲基戊烷和/或2,2,3-三甲基丁烷的C₅-C₁₂烃;

其中,相对于总催化剂,所述加氢裂化催化剂包含0.010至0.30wt%的量的加氢金属;

其中,所述加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石;和具有6至8 Å的孔径和10至80的二氧化硅与氧化铝摩尔比的大孔沸石,其中,所述加氢金属沉积在所述中孔沸石和所述大孔沸石上;

其中,相对于所述沸石的总量,所述加氢裂化催化剂中的所述沸石包含75至95wt%的所述中孔沸石和5至25wt%的所述大孔沸石;并且

其中,所述中孔沸石包括10环沸石并且所述大孔沸石包括Y沸石、β沸石和丝光沸石中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,相对于总的烃进料,所述加氢裂化进料流中的2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷的总量是至少1.0wt%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述加氢裂化催化剂是处于粉末形式并且不含粘合剂。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述中孔沸石中的所述二氧化硅与氧化铝摩尔比在20至50的范围内。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,任何2,4-二甲基戊烷的转化率大于或等于90%;并且任何2,2,3-三甲基丁烷的转化率大于或等于90%。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述加氢金属是选自元素周期表第10族、铑和铱中的至少一种元素。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,相对于所述催化剂的总重量,所述加氢裂化催化剂包含至少0.030wt%的所述加氢金属。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述加氢裂化催化剂包含La和/或Ga。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,相对于所述沸石的总量,所述加氢裂化催化剂中的所述沸石包含75至85wt%的所述中孔沸石和15至25wt%的所述大孔沸石。

10. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述方法包括从所述加氢裂化产物流中分离BTX。

11. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述加氢裂化催化剂具有小于| -3.5×10^{-4} 每小时|的失活率。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述中孔沸石包括ZSM-5。

13. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述大孔沸石包括丝光沸石。

14. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,大于或等于95wt%的所述C₅-C₁₂被裂解。

15. 加氢裂化催化剂用于裂解2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷中的至少一种的应用,其中,所述加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石和具有6至8 Å的孔径和10至80的二氧化硅与氧化铝摩尔比的大孔沸石,其中,加氢金属沉积在所述中孔沸石和所述大孔沸石上;

其中,相对于所述沸石的总量,所述加氢裂化催化剂中的所述沸石包含75至95wt%的所述中孔沸石和5至25wt%的所述大孔沸石;并且

其中,所述中孔沸石包括10环沸石并且所述大孔沸石包括Y沸石、β沸石和丝光沸石中的至少一种。

加氢裂化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢裂化方法。

背景技术

[0002] 之前在WO 02/44306A1和WO 2007/055488A1中描述了可以由具有30-250°C沸点的混合烃原料生产芳香烃化合物和液化石油气(LPG)。因此,将具有30-250°C沸点的烃原料和氢引入到反应区中,其中所述烃原料在催化剂存在的情况下通过加氢脱烷基化和/或烷基转移转化为富含BTX(苯、甲苯、二甲苯)的芳香烃化合物及通过加氢裂化转化为富含LPG的非芳香烃化合物,以及分别通过气-液分离和蒸馏回收芳香烃化合物和LPG。WO 02/44306A1和WO 2007/055488的方法产生包含相对大量的非芳香烃的产物流,该非芳香烃与BTX共沸,致使其不能在不利用溶剂提取法的情况下产生化学纯的BTX以及以产生的LPG为代价产生相对大量的燃料气体。

[0003] US2009/0272672公开了用于混有C₄-C₁₀脂肪族和环脂族产物的经受芳构化和随后的加氢脱烷基化的C₈-C₁₃烷基芳香族化合物的催化加氢脱烷基化的方法。在该方法中,在400至650°C的温度、2至4兆帕(MPa)的压力和3至6范围内的氢气与原料(H₂/原料)摩尔比下用借助于铂-钨配合改性的具有5-100的二氧化硅与氧化铝(SiO₂/Al₂O₃)摩尔比的ZSM-5沸石处理烃。

[0004] US2006/0287564描述了用于提高烃混合物的苯产量的方法,包括将烃原料分离为C₆或更低烃流以及C₇或更高烃流。通过溶剂萃取过程将C₆或更低烃流分离为非芳香烃流和芳香烃流。在包含铂/锡或铂/铅的催化剂存在的情况下使C₇或更高烃流经受反应。

[0005] US3957621描述了用于加工已经大规模除去了苯和较轻的组分重的重整油的方法。除去的流包含进料中的大部分苯,并可以包含显著部分的甲苯。

[0006] WO2013/182534公开了使用加氢裂化/氢化脱硫催化剂由C₅-C₁₂烃混合物生产BTX的方法。根据WO2013/182534,方法产生基本不包含BTX的共沸物的混合物,因此可以容易地得到化学纯的BTX。WO2015/189058公开了通过将来自产物流的甲苯选择性再循环回至包含在进料中的进一步改进。

[0007] 通常,在加氢裂化之前纯化进料流。例如,可以将进料流脱硫、脱戊烷和/或经由萃取蒸馏处理。另外,不同的进料流包含不同浓度的杂质,并且如果杂质浓度低,则不考虑或解决其存在或与这种材料有关的问题。因此,讨论加氢裂化的多个专利没有解决流中具有高浓度的某些材料的问题。例如,虽然WO2013/182534和WO2015/189058有利地提供了来自多种类型进料流的化学纯的BTX,但是它们没有提到进料流中困难的共沸物(如2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷)的量。本发明人发现存在一些更难以加氢裂化的苯共沸化合物。结果,存在进料流中避免以及因此产物流中避免的某些苯共沸物(如2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷)。换句话说,仅确认产物流中少量的共沸物不表明进料流中存在2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷。实际上,需要加氢裂化方法,其允许将包括2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷在内的苯的基本上所有共沸物加氢裂化。换句话说,需要可以裂解2,4-

二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷并产生化学纯的苯的方法。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供解决以上和/或其他需要的加氢裂化方法。

[0009] 因此,本发明提供了加氢裂化方法,包括:

[0010] 在包括425至580°C的温度、300至5,000千帕斯卡(kPa)表头压力的压力和0.1至30h⁻¹的重时空速(WHSV)的工艺条件下在氢存在的情况下使加氢裂化进料流与加氢裂化催化剂接触以产生包含苯的加氢裂化产物流;

[0011] 其中,加氢裂化进料流包含C₅-C₁₂烃,其包括2,4-二甲基戊烷和/或2,2,3-三甲基丁烷,其中,2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷的总量是加氢裂化进料流的至少0.5wt%;

[0012] 其中,相对于总催化剂,加氢裂化催化剂包含0.010至0.30wt%的量的加氢金属;并且

[0013] 其中,加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石;优选地加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石和具有6至8 Å的孔径和10至80的二氧化硅与氧化铝摩尔比的大孔沸石,其中,加氢金属沉积在中孔沸石和大孔沸石上。

[0014] 出乎意料地发现具有接近苯的沸点的沸点(如75°C和90°C之间)的某些支链烷烃,即2,4-二甲基戊烷(24DMP)和2,2,3-三甲基戊烷(223TMB),不能被已知的加氢裂化催化剂有效地加氢裂化。换句话说,转化率小于90%和/或催化剂的失活率大于 $|-2.5 \times 10^{-4} \text{hr}^{-1}|$ 。难以加氢裂化的这些支链烷烃不以大量存在于典型的进料流中,因此当利用这些进料流时,没有认识到该问题。出于产生高纯度的苯和分析得到的产物流的目的,本发明人通过使具有大量的24DMP和223TMB的特定的进料流加氢裂化而可能认识到该问题。本发明人认识到了这个问题,并发现根据本发明的特定的加氢裂化催化剂可以通过使包含这些苯共沸物的所有苯共沸物有效加氢裂化而解决这个问题。产物流中不存在苯的共沸物允许通过简单蒸馏产物流来得到化学纯的苯。

[0015] 出乎意料地发现通过包含加氢金属和具有20至75的二氧化硅与铝比值的中孔沸石的催化剂可以实现这些苯共沸物的改善的转化率。基于催化剂的总重量,加氢金属可以已大于或等于0.09wt%、优选地大于或等于0.10wt%、例如0.09至3wt%或0.10至2.5wt%存在。

[0016] 出乎意料地发现通过包含具有20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石和沉积在沸石上的加氢金属的催化剂(例如包含含中孔沸石和粘合剂的成形体和沉积在成形体上的加氢金属的催化剂)或通过包含中孔沸石和大孔沸石和沉积在中孔沸石和大孔沸石上的加氢金属的催化剂可以实现这些苯共沸物的改善的转化率。

[0017] 因此,在一些实施方式中,将加氢金属沉积在包含具有5至6 Å的孔径和20至75的二氧化硅(SiO₂)与氧化铝(Al₂O₃)摩尔比的中孔沸石和粘合剂的成形体上。发现这获得与其中将类似量的加氢金属沉积在没有粘合剂的中孔沸石上的类似催化剂相比这些苯共沸物的更高的转化率。催化剂中的沸石可以由中孔沸石组成,或可以进一步包含具有6至8 Å的孔径和10至80的二氧化硅(SiO₂)与氧化铝(Al₂O₃)摩尔比的大孔沸石。

[0018] 当加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å 的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石以及除了中孔沸石催化剂之外具有6至8 Å 的孔径和10至80的二氧化硅(SiO₂)与氧化铝(Al₂O₃)摩尔比的大孔沸石时,加氢裂化催化剂可以是以粉末形式并且不含粘合剂。发现孔径(允许分子进入沸石孔来达到活性位点)和沸石二氧化硅与铝比值(酸位点数)以及连同沉积在大孔沸石上的加氢金属获得与其中类似量的加氢金属仅沉积在中孔沸石的类似的催化剂相比支链烷烃的较高转化率。

具体实施方式

[0019] 如本文所使用的,术语“C_n烃”(其中“n”是正整数)旨在描述具有n个碳原子的所有烃。此外,术语“C_n+烃”旨在描述具有n或更多个碳原子的所有烃分子。因此,术语“C₅+烃”旨在描述具有5或更多个碳原子的烃的混合物。

[0020] 加氢裂化进料流

[0021] 加氢裂化进料流包含C₅-C₁₂烃,其基于加氢裂化进料流的总重量,包含至少0.5wt%的2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷。加氢裂化进料流可以包含C₅-C₁₂烃,其包含大于或等于20wt%(优选地大于或等于30wt%或大于或等于40wt%)的C₆+非芳香族化合物,其中,基于加氢裂化进料流的总重量,C₆+非芳香族化合物包含至少0.5wt%的2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷。

[0022] 加氢裂化进料流是包含C₅-C₁₂烃、优选地具有30至195°C范围内的沸点(b.p.)的混合物。优选地,加氢裂化进料流主要包含C₆-C₈烃。加氢裂化进料流包含2,4-二甲基戊烷(b.p.80°C)和2,2,3-三甲基丁烷(b.p.81°C)。加氢裂化进料流可以进一步包含具有75°C和90°C之间的沸点的其他支链烷烃。这些烷烃包括2,2-二甲基戊烷(b.p.78°C)、3,3-二甲基戊烷(b.p.86°C)、2,3-二甲基戊烷(b.p.89°C)和2-甲基己烷(b.p.90°C)。

[0023] 相对于总的烃进料,加氢裂化进料流中具有75°C和90°C之间的沸点的支链烷烃(即苯共沸物支链烷烃)的量可以是至少0.5wt%、至少1.0wt%、至少2.0wt%或至少5.0wt%。具有75°C和90°C之间的沸点的支链烷烃的量可以是至多15wt%或至多10wt%。

[0024] 相对于总的烃进料,加氢裂化进料流中的2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷的总量可以是至少0.5wt%、至少1.0wt%、至少2.0wt%或至少5.0wt%。相对于总的烃进料,2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷的总量可以是至多15wt%或至多10wt%。

[0025] 相对于总的烃进料,加氢裂化进料流中的2,4-二甲基戊烷的量可以是至少0.5wt%、至少1.0wt%、至少2.0wt%或至少5.0wt%。相对于总的烃进料,2,4-二甲基戊烷的量可以是至多15wt%或至多10wt%。

[0026] 相对于总的烃进料,加氢裂化进料流中的2,2,3-三甲基丁烷的总量可以是至少0.5wt%、至少1.0wt%、至少2.0wt%或至少5.0wt%。相对于总的烃进料,2,2,3-三甲基丁烷的量可以是至多15wt%或至多10wt%。

[0027] 一些类型的进料流可以包含这种大量的苯共沸物支链烷烃(例如2,4-二甲基戊烷和/或2,2,3-三甲基丁烷)。源自天然气凝析油(例如Saudi A-180,Texas页岩气凝析油等)的石脑油、裂解汽油石脑油(源自蒸汽裂解物的液体副产物的富含苯的石脑油)、蒸馏原油的直馏石脑油、来自裂解过程(例如FCC、加氢裂化)的石脑油和重整油的残液可以具有各种组成,并且一些可以具有所述大量的苯共沸物支链烷烃(例如2,4-二甲基戊烷和/或2,2,3-

三甲基丁烷)。应注意这些进料流中的仅某些类型具有这样大量的苯共沸物支链烷烃,如2,4-二甲基戊烷和/或2,2,3-三甲基丁烷。

[0028] 在一些实施方式中,在本发明的方法中使用的进料流已经被脱戊烷。优选地,进料流包含至多5wt%的C₅烃、更优选地至少4wt%、至多3wt%、至多2wt%或至多1wt%的C₅烃。

[0029] 优选地,通过不包括除去苯或除去C₆烃的步骤的方法提供加氢裂化进料流。这意味着在提供加氢裂化进料流或新鲜的进料流中没有进行对苯的有意去除。除去苯的步骤通常促使除去苯的共沸物。根据本发明,有利地将存在于加氢裂化进料流中的苯共沸物转化为有用的LPG。

[0030] 优选地,加氢裂化进料流可以包含至少5wt%的苯,例如至少10wt%的苯、至少20wt%的苯、至少30wt%的苯或至少40wt%的苯,和/或至多90wt%的苯,例如至多80wt%、至多70wt%、至多60wt%或至多50wt%的苯。

[0031] 加氢裂化进料流包含C₅-C₁₂烃。例如,加氢裂化进料流包含芳香族化合物和非芳香族化合物。芳香族化合物包含苯、甲苯和二甲苯中的至少一种。基于进料流的总重量,可以存在大于或等于40wt%、例如大于或等于50wt%或大于或等于60wt%或甚至大于或等于70wt%的量的芳香族化合物。在加氢裂化反应器中在氢存在的情况下使加氢裂化进料流与本发明的加氢裂化催化剂接触。

[0032] 根据本发明的方法,将包含相对大量的难以加氢裂化的某些支链烷烃的加氢裂化进料流有效转化为基本不包含苯的共沸物(例如小于或等于0.2wt%)的混合物。其结果是通过相对简单的分离方法如气-液分离或蒸馏得到了化学纯的BTX或化学纯的苯。通过本发明的方法的加氢裂化步骤产生的产物(加氢裂化产物流)包含LPG、BTX和甲烷。

[0033] 本文所使用的术语“LPG”是指用于术语“液化石油气”的已固定下来的缩写。LPG通常由C₂-C₄烃的共混物组成,即C₂、C₃和C₄烃的混合物。

[0034] 如在本文中使用的术语“BTX”是本领域总所周知的并涉及苯、甲苯和二甲苯的混合物。

[0035] 如在本文中使用的,术语“化学纯的BTX”涉及除苯、甲苯和二甲苯之外包含小于5wt%的烃、优选地除苯、甲苯和二甲苯之外小于4wt%的烃、更优选地除苯、甲苯和二甲苯之外小于3wt%的烃、并且最优选地除苯、甲苯和二甲苯之外小于2.5wt%的烃的烃混合物。

[0036] 此外,通过本发明的方法生产的“化学纯的BTX”包含小于1wt%的非芳香族C₆₊烃、优选地小于0.7wt%的非芳香族C₆₊烃、更优选地小于0.5wt%的非芳香族C₆₊烃并且最优选地小于0.2wt%的非芳香族C₆₊烃。

[0037] 如在本文中使用的,术语“化学纯的苯”涉及除苯之外包含小于或等于0.2wt%的烃流。

[0038] 术语“芳香烃”是本领域众所周知的。因此,术语“芳香烃”涉及具有比假设定位结构(例如凯库勒(Kekulé)结构)具有显著较大稳定性(由于离位)的环状共轭烃。用于确定给定的烃的芳香性的最常用的方法是观察¹H NMR质谱中的抗磁性(diatropicity),例如对于苯环质子存在的7.2至7.3ppm范围的化学位移。

[0039] 在本发明的方法中生产的加氢裂化产物流优选地包含小于5wt%的甲烷。优选地,本发明的过程中产生的加氢裂化产物流包含小于4wt%的甲烷、更优选地小于3wt%的甲烷、更加优选地小于2wt%的甲烷、更加优选地小于1.5wt%的甲烷、更加优选地小于

1.4wt%的甲烷、更加优选地小于1.3wt%的甲烷、更加优选地小于1.2wt%的甲烷、更加优选地小于1.1wt%的甲烷并且最优选地小于1wt%的甲烷。

[0040] 优选地,加氢裂化产物流也基本上不含C₅烃。如本文指出的,术语“加氢裂化产物流基本上不含C₅烃”是指所述加氢裂化产物流包含小于1wt%的C₅烃、优选地小于0.7wt%的C₅烃、更优选地小于0.6wt%的C₅烃、并且最优选地小于0.5wt%的C₅烃。

[0041] 过程条件

[0042] 进行进料流的加氢裂化的过程条件是加氢裂化的产物流的组成的重要决定性因素。

[0043] 一般而言,当空速过高时,不是BTX的所有共沸物都被加氢裂化,所以不可能通过简单蒸馏产物流得到化学纯的BTX。然而,在过低空速下,以丙烷和丁烷为代价,甲烷的产量升高。同样,越高的空速要求越小的反应器体积和因此越低的CAPEX。因此,有利的是在高空速下进行本发明的方法,在该空速下BTX的基本上所有共沸物被加氢裂化。

[0044] 发现由于催化剂的高活性,可以在高空速下进行加氢裂化步骤(b),同时允许BTX的基本上所有的共沸物被加氢裂化。

[0045] 因此,在一些优选的实施方式中,在0.1至30每小时(hr^{-1})、例如至少 1hr^{-1} 、至少 2hr^{-1} 、至少 3hr^{-1} 、至少 5hr^{-1} 、至少 6hr^{-1} 、至少 7hr^{-1} 或至少 8hr^{-1} 和/或至多 25hr^{-1} 、至多 20hr^{-1} 、至多 15hr^{-1} 、至多 10hr^{-1} 或至多 9hr^{-1} 的重时空速(WHSV)下进行步骤(b)。高WHSV如至少 8hr^{-1} 允许特别小的反应器体积和较低的资本支出(CAPEX)。

[0046] 还发现可以在相对低的温度下进行步骤(b)。这允许更大的操作灵活性以及较低的热负荷,并可以允许更长的周期长度。因此,在一些优选的实施方式中,在425至445°C的温度下进行步骤(b)。在其他实施方式中,在450至580°C的温度下进行步骤(b)。较高的温度范围获得高的加氢裂化转化率。

[0047] 在300至5,000kPa表头压力、更优选地600至3,000kPa表头压力、特别优选地1,000至2,000kPa表头压力并且最优选地1200至1600kPa表头压力下进行进料流的加氢裂化。通过升高反应器压力,可以增加C₅₊非芳香族化合物的转换率,但是较高的压力还增加甲烷的产率和芳香族环至可以裂解为LPG物质的环己烷物质的氢化。这导致芳香族化合物产率随着压力升高而下降,因为一些环己烷及其异构体甲基环戊烷没有被完全加氢裂化,1,200至1,600kPa的压力可以产生高纯度的生成的苯。

[0048] 在反应混合物中存在过量氢的情况下进行加氢裂化步骤。这意味着大于化学计量的量的氢存在于经受加氢裂化的反应混合物中。优选地,反应器进料中的氢气与烃物质的摩尔比(H_2/HC 摩尔比)在1:1和4:1之间、优选地在1:1和3:1之间并且最优选地在1:1和2:1之间。通过选择相对低的 H_2/HC 摩尔比,可以得到产物流中较高的苯纯度。在这种背景下,术语“烃物质”是指存在于反应器进料中的所有烃分子如苯、甲苯、己烷、环己烷等。将进料的组成和/或作为蒸汽的烃流的体积流量用于计算该流的平均分子量以能够计算恰当的氢气进料速度。反应混合物中过量的氢抑制结焦,其被认为导致催化剂失活。

[0049] 催化剂

[0050] 用于本发明的过程的加氢裂化催化剂包含加氢金属。加氢裂化催化剂进一步包含具有5至6埃(Å)的孔径和20至75的二氧化硅(SiO_2)与氧化铝(Al_2O_3)摩尔比的中孔沸石。

[0051] 在一些实施方式中,将加氢金属沉积在包含中孔沸石和粘合剂的成形体上。成形

体可以进一步包含具有6至8 Å的孔径和10至80的二氧化硅(SiO₂)与氧化铝(Al₂O₃)摩尔比的大孔沸石。

[0052] 成形体的实例包括但不限于球形的或圆柱形的成形粒料、片料、颗粒和挤出物。成形体通常具有约0.1毫米(mm)至约7mm、通常1.4mm至3.5mm的平均直径。通常通过游标卡尺测量直径。成形体通常具有3至8mm的平均长度。本文所使用的平均值是算术平均值。成形体的一个具体实例是圆柱形的挤出物,平均直径为约1.6mm(1/16英寸),挤出物的平均长度为约3至8mm。在这种催化剂中,加氢金属和沸石酸性中心之间的距离小于成形沸石体和支撑在粘合剂上的加氢金属的混合催化剂中的那些距离。后者的实例是ZSM-5沸石挤出物和沉积在成形的Al₂O₃上的Pt的混合物。

[0053] 在一些实施方式中,加氢裂化催化剂可以是以粉末形式并且不含粘合剂。在这种情况下,加氢裂化催化剂进一步包含具有5至6 Å的孔径和20至75的二氧化硅(SiO₂)与氧化铝(Al₂O₃)摩尔比的中孔沸石和具有6至8 Å的孔径和10至80的二氧化硅(SiO₂)与氧化铝(Al₂O₃)摩尔比的大孔沸石。将加氢金属和可选地La和/或Ga沉积在中孔沸石和大孔沸石上。

[0054] 沸石

[0055] 根据本发明使用的加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å的孔径的中孔沸石。根据本发明使用的加氢裂化催化剂可以进一步包含具有6至8 Å的孔径的大孔沸石。通常将术语“中孔沸石”和“大孔沸石”用于沸石催化剂领域。

[0056] 沸石是众所周知的具备这样的三维结构的分子筛:该三维结构具有明确限定的通道、孔、具有限定的孔径的腔体。如本文中使用的,术语“沸石”或“硅铝酸盐沸石”是指一种硅铝酸盐分子筛。例如,它们特征的概述是由例如,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第16卷第,第811-853页、Atlas of Zeolite Framework Types,第5版(Elsevier,2001)中关于分子筛的章节提供的。在这种Atlas沸石框架类型中,基于环结构列出了各种沸石。8环结构类型的沸石被称为小孔沸石。

[0057] 优选地,存在于催化剂中的沸石是氢形式或NH₄⁺形式,即与之相关的至少一部分初始阳离子分别被H⁺离子或NH₄⁺离子代替。可以使用将铝硅酸盐沸石转化为氢形式的各种方法。第一方法涉及采用酸例如无机酸(HNO₃、HCl等)的直接处理。第二方法涉及使用铵盐(例如NH₄NO₃)的直接交换,随后煅烧。沸石可以可选地包含最高达痕量级的其他阳离子如Na(其中,基于沸石的总重量,痕量水平是至多0.05wt%)。

[0058] 可能的沸石包括但不限于ZSM-5、MCM-22、ZSM-11、β-沸石、EU-1沸石、八面沸石(沸石Y)、镁碱沸石和丝光沸石。

[0059] 可能的中孔沸石是10环沸石,即孔是由包括10个[SiO₄]和[AlO₄]⁻的四面体组成的环形成的。由[AlO₄]⁻产生的负电荷被沸石中的阳离子中和。优选地,中孔沸石是ZSM-5沸石。

[0060] 中孔沸石中的二氧化硅(SiO₂)与氧化铝(Al₂O₃)摩尔比在20至75的范围内。这示出了用以由包含苯共沸物的进料获得期望的苯纯度的最佳的催化剂加氢裂化性能。用于量化沸石的SiO₂与Al₂O₃的摩尔比的方式和方法包括但不限于AAS(原子吸收光谱仪)、ICP(电感耦合等离子光谱)分析和XRF(X射线荧光)。应注意本文中涉及的SiO₂与Al₂O₃摩尔比是指与其他组分混合之前沸石中的比值。优选地,通过XRF测量SiO₂与Al₂O₃摩尔比。

[0061] 优选地,中孔沸石的二氧化硅与氧化铝摩尔比在20至50的范围内。在这种比值下,苯共沸物的加氢裂化是尤其高效的。甚至更优选地,中孔沸石的二氧化硅与氧化铝摩尔比

在20至30或21至29的范围内。在这种比值下,催化剂对催化剂失活的抵抗力高。

[0062] 在一些实施方式中,存在于催化剂中的沸石由中孔沸石组成。在其他实施方式中,加氢裂化催化剂是中孔沸石和大孔沸石的组合。

[0063] 合适的大孔沸石是12环沸石。优选地,大孔沸石包含Y沸石、 β 沸石和丝光沸石中的至少一种。

[0064] 大孔沸石中的二氧化硅(SiO_2)与氧化铝(Al_2O_3)摩尔比在5至100的范围内,例如在10至80、优选地10至60的范围内。

[0065] 优选地,相对于沸石的总量,加氢裂化催化剂中的沸石包含70至100wt%的中孔沸石和0至30wt%的大孔沸石,例如75至95wt%的中孔沸石和5至25wt%的大孔沸石或75至85wt%的中孔沸石和15至25wt%的大孔沸石。

[0066] 加氢金属

[0067] 优选地,加氢金属是选自元素周期表的第10族、铑和铱的至少一种元素。优选的第10族元素是钯和铂,特别是铂。换句话说,加氢金属可以由铂组成。可选地,加氢裂化催化剂可以是不含除元素周期表的第10族金属、铑和铱之外的金属;优选地不含除钯和铂之外的金属。如在本文中使用的,“不含金属”是指没有将其他金属添加到加氢裂化催化剂中。

[0068] 粘合剂

[0069] 在一些实施方式中,催化剂包含粘合剂。粘合剂材料可以是无机氧化物材料。粘合剂材料可以包含含铝或含硅的材料如二氧化硅、氧化铝、粘土、磷酸铝、二氧化硅-氧化铝或包含上述中的至少一种的组合。氧化铝(Al_2O_3)是优选的粘合剂。基于催化剂的总重量,催化剂可以包含最高达99wt%、例如1至99wt%、例如10至90wt%、10至50wt%或20至40wt%的粘合剂材料。

[0070] 优选地,粘合剂是已经用无机酸如硝酸、氢氯酸、磷酸或硫酸、优选地硝酸处理的。用无机酸处理粘合剂改善形成的催化剂的物理强度。

[0071] 应了解用于在负载至反应器之前稀释催化剂的材料如SiC不视为粘合剂且不是催化剂的一部分。

[0072] 金属量

[0073] 根据本发明的方法的催化剂包含0.010至0.30wt.%的加氢金属。在本发明的背景下,当涉及包含在催化剂中的金属含量时,术语“wt%”涉及所述金属相对于催化剂的总重量的wt%。可以通过使催化剂经受XRF或ICP确定加氢金属在催化剂中的量。

[0074] 更加优选地,相对于催化剂的总重量,催化剂包含至少0.030wt%、至少0.050wt%、至少0.075wt%、至少0.10wt%、至少0.125wt%或至少0.20wt%的加氢金属。在这种量下,催化剂对催化剂失活的抵抗力高。相对于催化剂的总重量,催化剂可以包含至多0.275wt%的加氢金属。

[0075] 加氢裂化催化剂可以进一步包含La和/或Ga。La和/或Ga的总量可以是催化剂的总重量的0.10至0.40wt%。然而,在一些实施方式中,加氢裂化催化剂不包含La和Ga,即包含小于0.01份Ga和小于0.01份、优选地包含小于0.005份Ga和小于0.005份(基于100重量份的总催化剂)。

[0076] 期望地,加氢裂化催化剂具有足够的加氢活性来氢化不饱和的非芳香烃。因此,优选的是催化剂不包含抑制加氢金属的加氢活性的第二金属如锡、铅或铋。优选地,加氢裂化

催化剂相应地包含小于0.01份的锡和小于0.02份的铅以及小于0.01份的铋(基于100重量份的总催化剂)、优选地小于0.005份的锡和小于0.01份的铅以及小于0.005份的铋(基于100重量份的总催化剂)。

[0077] 进一步,优选地,加氢裂化催化剂可以包含小于0.01份的钼(基于100重量份的总催化剂)。

[0078] 制备催化剂的过程

[0079] 可以通过将加氢金属(和可选地La和/或Ga)沉积在用于制备粉末形式的催化剂的沸石上来制造催化剂。还可以通过将加氢金属(和可选地La和/或Ga)沉积在包含沸石和粘合剂的成形体上来制造催化剂,例如通过湿相或气相浸渍或通过离子交换方法。用于其中加氢金属是Pt的催化剂的制备方法的实例利用 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ 或 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2$ 作为通常地与 NH_4Cl 组合的铂来源。用于制备催化剂的方法的另一个实例将 H_2PtCl_6 用作铂来源,其中加氢金属是Pt。将 H_2PtCl_6 用作铂来源的方法可以是优选的,因为不需要 NH_4Cl 。

[0080] 通过催化剂裂解进料流来产生包含LPG和BTX的加氢裂化产物流。方法可以进一步包括从加氢裂化产物流中分离BTX或苯。可以通过适用于分离包含在加氢裂化产物流中的甲烷和未反应的氢气作为第一分离流的标准装置和方法使加氢裂化产物流经受分离,包含在加氢裂化产物流中的LPG作为第二分离流以及BTX作为第三分离流。优选地,通过气-液分离或蒸馏从加氢裂化产物流中分离包含BTX的流。可以进一步将苯与包含BTX的流分离。

[0081] 加氢裂化产物流的这种分离方法的一个非限制性实例包括一系列蒸馏步骤。中等温度下的第一蒸馏步骤是从氢气、 H_2S 、甲烷和LPG物质分离大部分的芳香族物质(液体产物)。将来自该蒸馏的气体流进一步冷却(至约 -30°C)并再次蒸馏以分离剩余的芳香族物质和大部分的丙烷和丁烷。然后将气体产物(主要是氢、 H_2S 、甲烷和乙烷)进一步冷却(至约 -100°C)以分离乙烷以及将氢气、 H_2S 和甲烷遗留在气体流中,其会被再循环到加氢裂化反应器中。为了控制反应器进料中的 H_2S 和甲烷的水平,作为排空(purge)从系统中除去一定比例的这种循环气流。被排空的材料的量取决于再循环流中的甲烷和 H_2S 的水平,该水平反过来取决于进料组成。由于排空会包含大部分的氢气和甲烷,所以其适合用作燃料气体或可以进一步将其处理(例如经由变压吸附单元)来分离回收高纯度的氢气流和甲烷/ H_2S 流,其可被用作燃料气体。

[0082] 在进一步的实施方式中,本发明涉及用于由包含 C_5 - C_{12} 烃的进料流生产苯的方法,其中,所述方法包括加氢裂化过程,进一步包括从加氢裂化产物流中分离BTX或苯,进一步包括使BTX(或生产的所述BTX的仅甲苯和二甲苯馏分)与氢气在适合生产包含苯和燃料气体的加氢脱烷基化产物流的条件下接触的步骤。

[0083] 适合生产包含苯和燃料气体的加氢脱烷基化产物流的条件是众所周知的并在例如W02013/182534中进行了详细的描述,通过引用将其合并在本文中。

[0084] 用于包含 C_6 - C_9 芳香烃的烃混合物的加氢脱烷基化的方法包括热加氢脱烷基化和催化加氢脱烷基化;参见例如W02010/102712A2。催化加氢脱烷基化是优选的,因为这种加氢脱烷基过程通常与热加氢脱烷基化相比,具有对苯的更高的选择性。优选地采用催化加氢脱烷基化,其中,加氢脱烷基催化剂选自支撑的氧化铬催化剂、支撑的氧化钼催化剂、二氧化硅或氧化铝上的铂和二氧化硅或氧化铝上的铂氧化物。

[0085] 本领域的技术人员可以容易地确定可用于加氢脱烷基化的过程条件,本文中描述为“加氢脱烷基化条件”。例如在DE 1668719 A1中描述了用于热加氢脱烷基化的过程条件,并且过程条件包括600至800℃的温度、3至10MPa的表头压力和15至45秒的反应时间。用于优选的催化加氢脱烷基化的过程条件包括500至650℃的温度、3.5至7MPa的表头压力和0.5至2h⁻¹的重时空速;参见Handbook of Commercial Catalysts:Heterogeneous Catalysts ed.Howard F.Rase (2000) Loc.cit。

[0086] 通常通过冷却和蒸馏的组合将加氢脱烷基化产物流分离为液流(包含苯和其他芳香族物质)和气流(包含氢气、H₂S、甲烷和其他低沸点烃)。可以通过蒸馏将液流进一步分离为苯流、C₇至C₉芳香族流和重芳香烃流。可以作为再循环物将C₇至C₉芳香族流或其一部分再进料回反应器部件中以提高总体转化率和苯产率。优选地不将包含多芳香族物质如联苯的重芳香烃流再循环到反应器中,但是可以作为单独的产物流输出。气流包含显著的量的氢气并可以经由循环气压缩机再循环到反应器部件。可以将循环气体排空用于控制反应器进料中的甲烷和H₂S的浓度。

[0087] 现在将经由以下实施例阐明本发明,然而并不限制于此。

[0088] 实施例

[0089] 下表示出了裂解汽油(Platfiner)流的分析组成。可以理解除了环己烷、甲基环戊烷(MCP)和1,3-二甲基环戊烷(1,3-DMCP)外,这种裂解汽油基本上不包含具有接近苯的沸点的烃。其不包含可检测量的2,4-二甲基戊烷(BP 80℃)或2,2,3-三甲基丁烷(BP 81℃)。

[0090] 裂解汽油组成(Platfiner)

[0091]

组分	C 数	BP, °C	wt%
丁烷	4	-1	0.02
甲基丁烷	5	27.7	0.34
戊烷	5	36.1	0.39
2-甲基戊烷	6	60	3.93
3-甲基戊烷	6	63	2.58

[0092]

己烷	6	68	7.59
甲基环戊烷	6	72	7.98
苯	6	80.1	47.87
环己烷	6	80.7	3.24
反式 1,3-二甲基环戊烷	7	91	0.47
1,3-二甲基环戊烷	7	92	1.15
2,2,4-三甲基戊烷	7	98	0.37
庚烷	7	98	0.80
甲基环己烷	7	101	0.57
乙基环戊烷	7	103	0.66
甲苯	7	111	13.59
辛烷	8	126	0.05
乙基苯	8	136	3.07
间/对-二甲苯	8	139/140	1.41
邻-二甲苯	8	144	0.44
壬烷	9	151	0.05
异丙基苯	9	152	0.04
丙基苯	9	159	0.01
1-甲基-(3&4)-乙基苯	9	152	0.06
1,3,5-三甲基苯	9	163-166	0.01
1-甲基 2-乙基苯	9	152	0.01

[0093]	偏三甲苯	9	168.5	0.02
	茚满	9	176.5	0.01
	丁基苯	10	183	0.01
	1,3-二乙基苯	10	182	0.01

[0094] 反应器和催化剂测试条件

[0095] 参照实验1至5,使用以下描述的不锈钢管反应器进行采用本申请中所描述的催化剂的烃进料流的加氢裂化。将0.5克(g)催化剂(尺寸20-40目)通过与SiC(30砂砾)预混合稀释至4毫升(ml)并负载到反应器中。

[0096] 反应器说明:3/8英寸(”)管,0.035”壁厚。具有1/4”间隔条的1/8”热电偶;12”x1”铝包覆套筒;反应器床在套筒中心的长度约4英寸。

[0097] 通过在130°C、在50磅每平方英寸(psig)下使催化剂经受100标准立方厘米(sccm) H₂每分钟持续2小时,随后将温度升高至350°C(在50psig下)用于在200sccm的H₂(具有按重量计百万分之(ppm)50的H₂S)下还原30min来预活化(干燥,Pt还原)催化剂。

[0098] 在下文中,标准进料是指由70wt%的苯、15wt%的甲基环戊烷和15wt%的3-甲基戊烷组成的进料。在所有实验1至5中,在以下描述的加氢裂化反应条件下将标准进料首先引入到包含特定的催化剂的反应器中,并持续至少15小时来建立稳定的裂解活性。随后,用包含针对每个实验描述的特定的支链烃的进料替代标准进料。加氢裂化进料流的所有组分是在4A分子筛下干燥过夜的Aldrich试剂等级化学品。

[0099] 将标准进料引入到470°C的温度和200psig的压力的反应器中。H₂与烃的摩尔比是4至1,以及基于总的烃和H₂进料H₂S含量是50ppm。在所有实验中,保持相同的WHSV。

[0100] 实验1

[0101] 通过将表1所示的化合物之一(具有75至90°C的沸点的烃)添加到包含苯、甲基环戊烷(MCP)和3-甲基戊烷(3MP)的进料中制备各进料。得到的进料包含70wt%的苯、15wt%的甲基环戊烷(MCP)、10wt%的3-甲基戊烷(3MP)和5wt%的表1所示的化合物中的一种。在各个实施例(表1中第1列)中,在标准进料初始稳定活性之后,使包含5wt%的组分之一(表1中第1列)的每一进料经受470°C、约WHSV 10/h和200psig的加氢裂化。

[0102] 进料流包含H₂(H₂/HC摩尔4)和50ppm S(进料H₂S)。使用的加氢裂化催化剂是沉积有Pt的ZSM-5粉末催化剂(没有粘合剂),其中,Pt的量是总催化剂的0.03wt%以及ZSM-5的二氧化硅与氧化铝摩尔比是50。

[0103] 表1示出了转化率结果。可以看出,2,4-二甲基戊烷(24DMP)和2,2,3-三甲基丁烷(223TMB)的转化率低,例如分别在80%和30%转化率下。可以理解由包含大量24DMP和/或223TMB的进料流难以得到基本上不具有苯共沸物的产物流,同时其他烃可以被基本上完全转化。

非芳香族化合物	碳#	b.p., °C	%转化率
2,2-二甲基戊烷	7	78	100.0
2,4-二甲基戊烷	7	80	78.3
2,2,3-三甲基丁烷	7	81	27.7
2,3-二甲基戊烷	7	89	99.7
2-甲基己烷	7	90	100
环己烷	6	81	99.4

[0105] 实验2:挤出物vs粉末对223TMB裂化的影响

[0106] 在每个实施例中,在用标准进料初始稳定活性之后,使包含70wt%苯、15wt%甲基环戊烷(MCP)、10wt%的3-甲基戊烷(3MP)和5wt%的2,2,3-三甲基丁烷(223TMB)的进料经受470°C、约WHSV 10/h和200psig的加氢裂化。进料流包含H₂(H₂/HC摩尔4)和50ppm S(进料H₂S)。

[0107] 在CE_x 1至2中,使用的催化剂是不具有粘合剂的Pt沉积的ZSM-5粉末催化剂。在Ex 3至5中,使用的催化剂是沉积了Pt的ZSM-5和氧化铝的挤出物的形式。ZSM-5的二氧化硅与氧化铝摩尔比是50。表2示出了催化剂中的Pt的量。

实施例	催化剂		223TMB 转化率		失活率 ¹ (hr-1)
	Pt 在以下材料上	Pt (wt%)	转化率 (%)	tos 期间平均值 (h)	
CE _x 1	ZSM-5 粉末	0.032	27.7	30-79	未评估
CE _x 2	ZSM-5 粉末	0.102	36.5	56-71	未评估
Ex3	ZSM-5 挤出物	0.067	52.7	30-48	-4.2x10 ⁻³
Ex4	ZSM-5 挤出物	0.15	74.6	50-60	-6.1x10 ⁻³
Ex5	ZSM-5 挤出物	0.25	83.7	52-70	-3.4x10 ⁻³

[0109] ¹失活率:表示运行时间(tos)期间计算的每小时223TMB的转化率减小%的绝对值。

[0110] 可以理解Pt的量增加示出对于粉末形式和挤出物形式两者223TMB的转化率升高。然而,甚至在低的Pt含量下,挤出物示出了高于粉末的转化率(比较具有0.102wt%的Pt的CE_x2对具有0.067wt%Pt的Ex3)。可以总结出在相同的Pt含量下挤出物示出了优于粉末的转化率。

[0111] 实验3:大孔沸石对24DMP C裂解的影响

[0112] 在每个实施例中,在实现用标准进料初始稳定活性之后,使包含70wt%苯、15wt%甲基环戊烷(MCP)、10wt%的3-甲基戊烷(3MP)和5wt%的24DMP的进料经受470°C、约WHSV 10/h和200psig的加氢裂化。进料流包含H₂(H₂/HC摩尔4)和50ppm S(进料H₂S)。

[0113] 在CE_x 6至7中,使用的催化剂是不具有粘合剂的沉积Pt的ZSM-5粉末催化剂。在Ex 8至11中,使用的催化剂是以沉积Pt的ZSM-5粉末催化剂和沉积Pt的大孔沸石粉末催化剂的物理混合物的形式。ZSM-5的二氧化硅与氧化铝摩尔比是50。表3示出了大孔沸石的二氧化硅与氧化铝摩尔比。表3示出了催化剂中的Pt的量。

实 施 例	沸石催化剂		24DMP 转化率		失活率 ¹ (hr-1)	
	描述	Pt, wt%, 在混合沸 石中 ²	% 转化 率	tos 期间 平均 值 (h)		
CEx 6	100 wt%的 Pt (0.03%) /ZSM-5		0.03	78.3	31-82	-3.3x10 ⁻⁴
CEx 7	100 wt%的 Pt (0.097%) /ZSM-5		0.097	93.9	29-48	-4.9x10 ⁻⁴
[0114] Ex 8	80 wt% 的 Pt (0.04%) /ZSM-5, SAR 50	20 wt% 的 Pt (0.094%) /HY, SAR 60	0.051	92.3	18-87	-2.0x10 ⁻⁴
Ex 9	80 wt% 的 Pt (0.04%) /ZSM-5, SAR 50	20 wt% 的 Pt (0.096%) /HY, SAR 30	0.051	93.3	17-45	-0.96x10 ⁻⁴
Ex 10	80 wt% 的 Pt (0.04%) /ZSM-5, SAR 50	20 wt% 的 Pt (0.11%) /Beta, SAR 20	0.054	98.1	200-255	-1.7x10 ⁻⁵
Ex 11	80 wt% 的 Pt (0.04%) /ZSM-5, SAR 50	20 wt% 的 Pt (0.102%) /丝光 沸石, SAR 20	0.052	99	17-39	没有明显失活

[0115] SAR=二氧化硅(SiO₂)与氧化铝(Al₂O₃)摩尔比

[0116] ¹失活率:表示运行时间(tos)期间计算的每小时24DMP的%转化率的降低的绝对值

[0117] ²由ZSM-5和其他大孔沸石中的Pt含量评估

[0118] 中孔沸石催化剂和大孔沸石催化剂的混合物示出了在0.051wt%的Pt含量下大于92%的高转化率。CEx6和CEx7中,由Pt含量和转化率之间的关系可以估算在没有具有0.051wt%的Pt含量的大孔沸石的情况下的催化剂具有83.2%的转化率。进一步注意包含大孔沸石催化剂和中孔沸石催化剂的混合物的催化剂具有几乎一半的加氢金属量,仍实现了大于90%的24DMP的转化率。可以总结出包含大孔沸石催化剂和中孔沸石催化剂的混合物的催化剂示出了出乎意料更优于仅包含中孔沸石催化剂的催化剂的转化率,并且失活较慢。对于失活率,比较比率的绝对值。失活率的绝对值越大,催化剂失活越快。

[0119] 实验4:二氧化硅与铝比值(SAR)对24DMP裂解的影响

[0120] 在每个实施例中,在用标准进料初始稳定活性之后,使包含70wt%苯、15wt%甲基环戊烷(MCP)、10wt%的3-甲基戊烷(3MP)和5wt%的24DMP的进料经受470°C、约WHSV 10/h和200psig的加氢裂化。进料流包含H₂(H₂/HC摩尔4)和50ppm S(进料H₂S)。加氢裂化催化剂包含没有粘合剂的Pt沉积的ZSM-5粉末催化剂。表4中总结了Pt的量和ZSM-5的二氧化硅与铝比值。表4示出了转化率结果。

[0121] 表4

实施例	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Pt (wt%)	24DMP 转化率		失活率 ¹ (hr ⁻¹)
			转化率%	tos 期间的 平均值 (h)	
[0122] REx12	80	0.094	62.9	32-100	-7.6x10 ⁻⁴
REx13	50	0.097	94.0	29-48	-4.9x10 ⁻⁴
REx14	30	0.099	98.6	27-43	未观察到
REx15	23	0.101	99.6	28-100	未观察到

[0123] ¹失活率:表示运行时间 (tos) 期间计算的每小时24DMP的转化率%的降低的

[0124] 绝对值

[0125] 参照实验12至15的比较示出了二氧化硅与氧化铝的摩尔比越低使得24DMP的转化率越高。具体地,具有23至30的二氧化硅与氧化铝的摩尔比的催化剂示出了极高的转化率,并且24DMP转化率没有下降,在表示的流上时间期间没有明显的催化剂失活。

[0126] 实验5:Pt负载对24DMP裂解的影响

[0127] 在每个实施例中,在用标准进料初始稳定活性之后,使包含70wt%苯、15wt%甲基环戊烷(MCP)、10wt%的3-甲基戊烷(3MP)和5wt%的24DMP的进料经受470°C、约WHSV 10/h和200psig的加氢裂化。进料流包含H₂(H₂/HC摩尔4)和50ppm S(进料H₂S)。使用的加氢裂化催化剂是ZSM-5和粘合剂的挤出物,其中,将Pt沉积在挤出物上。ZSM-5的二氧化硅与氧化铝摩尔比是50。表5中总结了Pt的量。表5示出了转化率结果。

[0128] 表5

实施例	催化剂	24DMP 转化率		失活率 ¹ (hr ⁻¹)
	Pt (wt%)	转化率 (%)	tos 期间平均值 (hr)	
[0129] Ex 16	0.067	90.4	126-169	-5.1x10 ⁻⁴
Ex 17	0.079	93.5	47-71	-6.0x10 ⁻⁴
Ex 18	0.15	99.5	50-62	-3.5x10 ⁻⁴
Ex 19	0.25	99.8	59-70	-1.7x10 ⁻⁴

[0130] ¹失活率:表示运行时间 (tos) 期间计算的每小时24DMP的转化率%的降低的绝对值

[0131] Pt量越高使得24DMP的转化率越高。Pt量越高还使得催化剂失活越少。

[0132] 期望地,当裂解2,4-二甲基戊烷和/或2,2,3-三甲基丁烷时,加氢裂化催化剂具有小于-3.5x10⁻⁴hr⁻¹的绝对值(例如|-3.5x10⁻⁴hr⁻¹|)、例如小于或等于|-3.0x10⁻⁴hr⁻¹|、或者小于或等于|-2.5x10⁻⁴hr⁻¹|、或者小于或等于|-2.0x10⁻⁴hr⁻¹|、最优选地小于或等于|-1.0x10⁻⁴hr⁻¹|的失活率(即转化率百分比下降)。

[0133] 以下阐述的是本文公开的方法的一些实施方式。

[0134] 实施方式1:一种使2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷中的至少一种加氢裂化的方法,包括:在包括425至580°C的温度、300至5000kPa表头压力和0.1至30h⁻¹的重时空速的过程条件下在加氢裂化催化剂存在的情况下使加氢裂化进料流与加氢裂化催化剂接触来产生包含苯(例如包含BTX和LPG)的加氢裂化产物流;其中,基于加氢裂化进料流的总重

量,加氢裂化进料流包含含有至少0.5wt%的2,4-二甲基戊烷和/或2,2,3-三甲基丁烷的C₅-C₁₂烃;并且其中,相对于总催化剂,加氢裂化催化剂包含0.010至0.30wt%的量的加氢金属;并且其中,加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石;优选地加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石和具有6至8 Å的孔径和10至80的二氧化硅与氧化铝摩尔比的大孔沸石,其中,加氢金属沉积在中孔沸石和大孔沸石上。

[0135] 实施方式2:根据实施方式1的方法,其中,相对于总的烃进料,加氢裂化进料流中的2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷的总量是至少1.0wt%、至少2.0wt%或5.0wt%。

[0136] 实施方式3:根据实施方式1至2中任一项的方法,其中,加氢裂化催化剂包含0.08至0.25wt%的加氢金属、15wt%至25wt%的氧化铝和其余量的中孔沸石。

[0137] 实施方式4:根据实施方式1至2中任一项的方法,其中,加氢裂化催化剂是处于粉末形式并且不含粘合剂。

[0138] 实施方式5:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,中孔沸石中的二氧化硅与氧化铝摩尔比在20至50的范围内、优选地在20至30的范围内、更优选地在21至29的范围内。

[0139] 实施方式6:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,任何2,4-二甲基戊烷的转化率大于或等于90%、优选地大于或等于95%或大于或等于98%;并且任何2,2,3-三甲基丁烷的转化率大于或等于90%、优选地大于或等于95%或大于或等于98%。

[0140] 实施方式7:根据前述实施方式中任一项所述的方法,其中,所述加氢金属是选自元素周期表第10族、铑和钌中的至少一种元素;优选地选自钯和铂中的至少一种金属;最优选地是铂。

[0141] 实施方式8:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,相对于催化剂的总重量,加氢裂化催化剂包含至少0.030wt%、至少0.050wt%、至少0.075wt%、至少0.10wt%、至少0.125wt%或至少0.20wt%的加氢金属。

[0142] 实施方式9:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,加氢裂化催化剂包含La和/或Ga,优选地以催化剂的总重量的0.10至0.40wt%的量。

[0143] 实施方式10:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,相对于沸石的总量,加氢裂化催化剂中的沸石包含70至100wt%的中孔沸石和0至30wt%的大孔沸石。

[0144] 实施方式11:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,相对于沸石的总量,加氢裂化催化剂中的沸石包含75至95wt%的中孔沸石和5至25wt%的大孔沸石。

[0145] 实施方式12:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,方法包括从加氢裂化产物流中分离苯。

[0146] 实施方式13:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,加氢裂化催化剂具有小于 $|-3.5 \times 10^{-4}$ 每小时|、优选地小于或等于 $|-3.0 \times 10^{-4}$ 每小时|、或者小于或等于 $|-2.5 \times 10^{-4}$ 每小时|、最优选地小于或等于 $|-2.0 \times 10^{-4}$ 每小时|的失活率。

[0147] 实施方式14:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,中孔沸石包括ZSM-5。

[0148] 实施方式15:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,大孔沸石包括丝光沸石。

[0149] 实施方式16:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,加氢裂化催化剂具有小于或等于 $|-2.5 \times 10^{-4} \text{hr}^{-1}|$ 、或者小于或等于 $|-2.0 \times 10^{-4} \text{hr}^{-1}|$ 、或者等于 $|-1.0 \times 10^{-4} \text{hr}^{-1}|$ 的失活率。

[0150] 实施方式17:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷的转化率百分比大于或等于95%、优选地大于或等于98%、或者大于或等于99%、或者大于或等于99.5%。

[0151] 实施方式18:根据前述实施方式中任一项的方法,其中,大于或等于95%、优选地大于或等于98%、更优选地大于或等于99.8%的C₅-C₁₂烃被裂解。

[0152] 实施方式19:加氢裂化催化剂用于裂解2,4-二甲基戊烷和2,2,3-三甲基丁烷中的至少一种的应用,其中,加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å 的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石;优选地加氢裂化催化剂包含具有5至6 Å 的孔径和20至75的二氧化硅与氧化铝摩尔比的中孔沸石和具有6至8 Å 的孔径和10至80的二氧化硅与氧化铝摩尔比的大孔沸石,其中,加氢金属沉积在中孔沸石和大孔沸石上。

[0153] 实施方式20:根据实施方式19的应用,其中,加氢裂化催化剂包含0.08至0.25wt%的加氢金属、15wt%至25wt%的氧化铝和其余量的中孔沸石。

[0154] 实施方式21:根据实施方式19的应用,其中,加氢裂化催化剂是处于粉末形式并且没有粘合剂。

[0155] 实施方式22:根据实施方式19至21中任一项的应用,其中,加氢金属是选自元素周期表第10族、铑和钯中的至少一种元素;优选地选自钯和铂中的至少一种金属;最优选地是铂。

[0156] 实施方式23:根据实施方式19至22中任一项的应用,其中,相对于催化剂的总重量,加氢裂化催化剂包含至少0.030wt%、至少0.050wt%、至少0.075wt%、至少0.10wt%、至少0.125wt%或至少0.20wt%的加氢金属。

[0157] 实施方式24:根据实施方式19至23中任一项的应用,其中,所述加氢裂化催化剂包含La和/或Ga,优选地所述催化剂的总重量的0.10至0.40wt%的量。

[0158] 实施方式25:根据实施方式19至24中任一项的应用,其中,相对于沸石的总量,加氢裂化催化剂中的沸石包含70至100wt%的中孔沸石和0至30wt%的大孔沸石。

[0159] 实施方式26:根据实施方式19至25中任一项的应用,其中,相对于沸石的总量,加氢裂化催化剂中的沸石包含75至95wt%的中孔沸石和5至25wt%的大孔沸石。

[0160] 实施方式27:根据实施方式19-26中任一项的应用,其中,加氢裂化催化剂具有小于 $|-3.5 \times 10^{-4}$ 每小时|、优选地小于或等于 $|-3.0 \times 10^{-4}$ 每小时|、或者小于或等于 $|-2.5 \times 10^{-4}$ 每小时|、最优选地小于或等于 $|-2.0 \times 10^{-4}$ 每小时|的失活率。

[0161] 实施方式28:根据实施方式19至27中任一项的应用,其中,中孔沸石包括ZSM-5。

[0162] 实施方式29:根据实施方式19至28中任一项的应用,其中,大孔沸石包括丝光沸石。

[0163] 实施方式30:根据实施方式19至29中任一项的应用,其中,中孔沸石中的二氧化硅与氧化铝摩尔比在20至50的范围内、优选地在20至30的范围内、更优选地在21至29的范围内。

[0164] 实施方式31:根据实施方式1至30中任一项的加氢裂解催化剂,其中,加氢金属可以不含除元素周期表第10族金属、铑和钯之外的金属;优选地不含除钯和铂之外的金属。

[0165] 实施方式32:根据实施方式19至30中任一项的应用以及根据实施方式1至18中任

一项的方法,进一步包括从LPG、甲苯和二甲苯中分离苯以产生物流,其中,产物流具有大于或等于99.80wt%、优选地大于或等于99.90wt%或大于或等于99.95wt%的苯纯度。出乎意料地是基于加氢裂化进料流的总重量百分数,由包含至少0.5wt%的2,4-二甲基苯和/或2,2,3-三甲基丁烷(例如0.5wt%至15wt%的2,4-二甲基苯和/或2,2,3-三甲基丁烷)的进料流可以得到这种苯纯度。

[0166] 还需要注意地是,本发明涉及在本文中所描述的特征的所有可能的组合,特别优选地是存在于权利要求中的特征的那些组合。因此将了解本文描述了与根据本发明的组合有关的特征的所有组合;与根据本发明的方法有关的特征的所有组合和与根据本发明的组合物的特征及与根据本发明的方法有关的特征的所有组合。

[0167] 还需要注意地是术语‘包括’不排除其他要素的存在。然而,也应当理解的是,对于包括某些组分的产品的描述也公开了由这些组分组成的产品/组合物。由这些组分组成的产物/组合物可以是有利的,因为其提供了用于制备产物/组合物的更简单、更经济的方法。同样,也应当理解的是,对于包括某些步骤的方法的描述也公开了由这些步骤组成的方法。由这些步骤组成的方法可以是有利的,因为其提供了更简单的、更经济的方法。

[0168] 如在本文中使用的,失活率是转化率对通流时间(t_{os})的斜率。如果转化率随着通流时间减小,则斜率是负的。数的绝对值是有关的。绝对值越大,催化剂失活越快。换句话说,具有 $|-5.0 \times 10^{-4} \text{hr}^{-1}|$ 的失活率的催化剂以具有 $|-1.0 \times 10^{-4} \text{hr}^{-1}|$ 的失活率的催化剂的5倍失活。除非另外指出,否则失活率是每小时(hr^{-1})。

[0169] 当值提及参数的下限和上限时,还应理解公开了下限的值和上限的值的组合组成的范围。