



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103934018 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201410169253. 1

C07C 15/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 10

(30) 优先权数据

60/984, 193 2007. 10. 31 US

(62) 分案原申请数据

200880113971. X 2008. 10. 10

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 D·莱文

(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.

B01J 29/80 (2006. 01)

C07C 6/12 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

重芳烃加工催化剂及其使用方法

(57) 摘要

本发明的公开内容涉及适于使 C_9+ 芳族原料与 C_6-C_7 芳族原料发生烷基转移的催化剂体系, 其包含: (a) 第一催化剂, 所述第一催化剂包含约束指数在 3 - 12 范围内的第一分子筛和 0.01 - 5% 至少一种第 6 - 10 族的第一金属元素源; 和 (b) 第二催化剂, 所述第二催化剂包含约束指数小于 3 的第二分子筛和 0 - 5wt% 至少一种第 6 - 10 族的第二金属元素源, 其中所述第一催化剂与所述第二催化剂的重量比在 5:95 - 75:25 范围内, 和其中当第一催化剂与第二催化剂与所述 C_9+ 芳族原料和所述 C_6-C_7 芳族原料在氢气存在下接触时, 所述第一催化剂位于所述第二催化剂的上游。

1. 适合使 C_9+ 芳族原料与 C_6-C_7 芳族原料发生烷基转移的催化剂体系,其包含:

a. 第一催化剂,所述第一催化剂包含约束指数在 3-12 范围内的第一分子筛和 0.01-5wt%至少一种第 6-10 族的第一金属元素源;和

b. 第二催化剂,所述第二催化剂包含约束指数小于 3 的第二分子筛和 0-5wt%至少一种第 6-10 族的第二金属元素源;

其中所述第一催化剂与所述第二催化剂的重量比在 5:95-75:25 范围内,和其中当第一催化剂与第二催化剂与所述 C_9+ 芳族原料和所述 C_6-C_7 芳族原料在氢气存在下接触时,所述第一催化剂位于所述第二催化剂的上游。

2. 权利要求 1 的催化剂体系,其中所述第一分子筛包含如下物质中的至少一种: ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 和 ZSM-48;以及其中所述第二分子筛包含如下物质中的至少一种:沸石 β 、沸石 Y、超稳 Y、脱铝 Y、丝光沸石、NU-87、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-12、ZSM-18、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10、EMM-10-P 和 ZSM-20。

3. 权利要求 1 的催化剂体系,其中所述第一催化剂包含 0.01-1wt%所述第一金属元素和所述第二催化剂包含 0.01-1wt%所述第二金属元素。

4. 权利要求 1 的催化剂体系,其中所述第一金属元素和所述第二金属元素是 Pt。

5. 权利要求 1 的催化剂体系,其中所述第一分子筛是 ZSM-5 和所述第二分子筛是 ZSM-12。

6. 权利要求 5 的催化剂体系,其中所述 ZSM-5 的粒子尺寸小于 1 微米,和所述 ZSM-12 的粒子尺寸小于 0.5 微米。

7. 权利要求 1 的催化剂体系,其在第二催化剂之后进一步包含第三催化剂,所述第三催化剂包含约束指数在 3-12 范围内的第三分子筛。

重芳烃加工催化剂及其使用方法

[0001] 本申请是申请日为2008年10月10日、申请号为200880113971.X、发明名称为“重芳烃加工催化剂及其使用方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明的公开内容涉及将重芳烃,具体地 C_9+ 芳烃,转化成较轻芳族产物,尤其二甲苯的催化剂、方法和装置。

背景技术

[0003] 苯和二甲苯源是通过使石脑油和氢气的混合物与在适度酸性的载体(例如卤素处理的氧化铝)上的强氢化/脱氢催化剂(例如铂)接触而制备的催化重整产物。通常将 $C_6 - C_8$ 馏分与重整产物分离并用对于芳烃或脂族化合物为选择性的溶剂提取,以产生相对不含脂族化合物的芳族化合物的混合物。该芳族化合物的混合物通常含有苯、甲苯和二甲苯(BTX),连同乙苯。

[0004] 炼油厂也集中于通过在含贵金属的沸石催化剂上, C_9+ 芳烃和甲苯的烷基转移作用而生产苯和二甲苯。在含贵金属的催化剂上,在 C_9+ 芳烃和甲苯的烷基转移为高价值的石化产品,例如苯和二甲苯过程中,在该方法中典型地产生副产物,例如饱和化合物。这些副产物可在与所需的芳族产品相同的温度范围内沸腾,从而使得难以在高纯度水平下分离所需的产品。例如,商业的苯产品可能需要大于或等于 99.85wt% 的纯度。然而,在蒸馏烷基转移的反应产物之后初始的苯的纯度典型地仅仅为 99.2% - 99.5%,这是因为存在共沸物,例如甲基环戊烷、环己烷、2,3-二甲基戊烷、二甲基环戊烷和 3-甲基己烷。因此,通常要求额外的提取步骤,以进一步改进苯的产品纯度到所需的水平。

[0005] 在美国专利 No. 5942651 中公开了在烷基转移重芳烃的过程中产生苯的共沸物的问题的一种解决方案,且其包括下述步骤:在烷基转移反应条件下,使含 C_9+ 芳烃和甲苯的原料与含约束指数范围为 0.5 - 3 的沸石(例如 ZSM-12)和氢化组分的第一催化剂组合物接触。然后使得自第一接触步骤的排出物与含约束指数范围为 3 - 12 的沸石(例如 ZSM-5)的第二催化剂组合物接触,所述第二催化剂组合物可以在与第一催化剂组合物分开的单独的床或单独的反应器内,以产生含苯和二甲苯的烷基转移反应产物。在不需要额外的提取步骤的情况下,可通过从烷基转移反应产物中蒸馏苯,获得纯度为至少 99.85% 的苯产品。根据该 `651 专利,第二催化剂组合物占第一和第二催化剂组合物总重量的最多 20wt%。

[0006] 美国专利 No. 5905051 公开了通过使烃物流(例如 C_9+ 芳族化合物)与含第一催化剂组合物和第二催化剂组合物的催化剂体系接触,将该烃物流转化成 $C_6 - C_8$ 芳烃(例如二甲苯)的方法,其中所述催化剂组合物存在于单独的阶段内且没有被物理混合或共混,和其中所述第一催化剂组合物是金属促进的氧化铝或二氧化硅键合的沸石 β ,和所述第二催化剂组合物是在其内引入了活性促进剂的 ZSM-5,所述活性促进剂选自硅、磷、硫及其组合。根据该 `051 专利,使用单独的催化阶段改进了 C_9+ 芳族化合物和萘转化成二甲苯的转化率并降低产物内非所需的乙苯量。

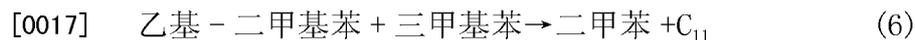
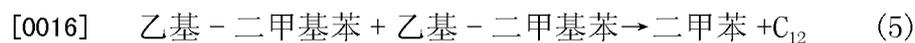
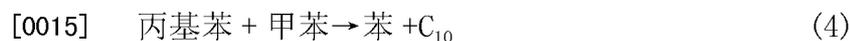
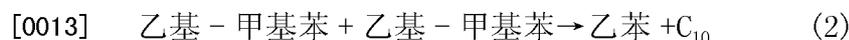
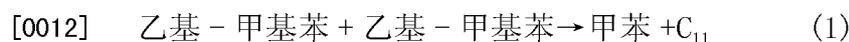
[0007] 美国专利 No. 5030787 公开了改进的歧化 / 烷基转移方法。该发明的改进方法的进行使得, C_9+ 芳族原料的烷基转移或者含甲苯和 C_9+ 芳烃的原料的歧化, 通过在有效转化所述原料成产物的条件下, 在反应区内包含所述原料与含以下定义的约束指数为 1—约 3 且优选经交换了氢、氢前体和 / 或非第 VIII 族贵金属、热处理和 / 或水热处理的沸石的催化剂, 而在气相中进行, 所述产物含显著量的 $C_6 - C_8$ 芳族化合物, 例如苯和二甲苯, 特别是后者。分离并蒸馏产物排出物, 以取出所需的产品。视需要, 可循环任何未反应的材料, 例如甲苯和 / 或 C_9+ 化合物。

[0008] 美国专利 No. 5030787 公开了烷基转移方法, 用于通过使 C_9+ 芳烃馏分和苯和 / 或甲苯在含沸石 (例如 ZSM-12) 和氢化组分 (优选铂) 的催化剂上接触而将重芳族原料转化成较轻芳烃产品, 例如苯、甲苯和二甲苯。处理具有氢化组分的催化剂, 以降低芳烃的损失。处理包括在引入氢化组分之后, 暴露于蒸汽和 / 或硫下。为了额外的稳定性和芳烃保留率, 通过共同喂入硫源而硫化经蒸汽和 / 或硫处理过的催化剂。在该发明的进一步的实施方案中, 使用低氢气分压以保留芳烃。

[0009] 美国专利 No. 7148391 公开了包括至少两种不同的分子筛的单阶段催化剂体系, 该体系显示出提高的对于除去 C_9+ 芳族原料内含乙基的芳族化合物的活性, 而总体上没有降低 C_9+ 原料转化成有用的化合物, 例如二甲苯的转化率。

[0010] 对于大多数催化烷基转移工艺来说, 改进催化活性和稳定性是挑战。高活性催化剂通常要求较少的催化剂和 / 或较不苛刻的反应条件以制备相同量的产品, 这意味着较低的生产成本和高的生产效率。当随着运转时间增加, 催化剂老化时, 通常要求较高的温度以维持恒定的转化率。当达到最大反应器温度时, 需要更换或再生所述催化剂。取决于原料组成, 对于烷基转移催化剂来说, 循环时间从数月变化到长至数年。具有高稳定性的催化剂通常要求较不频繁的再生或更换, 和长的运转时间, 这意味着较低的生产成本和高的生产效率。

[0011] 用于重芳烃的烷基转移的催化剂的老化速率通常取决于原料组成的性质。 C_9+ 芳烃与 $C_6 - C_7$ 芳烃之比越大, 老化速率越大。另外, 老化速率通常随具有 $C_{10}+$ 芳烃的材料浓度增加而增加, 所述具有 $C_{10}+$ 芳烃的材料是烷基转移工艺的副产物。存在可导致形成这些较重质化合物的许多化学反应, 例如:



[0018] 因此, 需要将这些重芳族化合物的形成最小化的催化剂体系, 因为它们可以是形成降低催化剂活性的焦炭的前体。生成重芳烃的这些反应的一个常见特征是, 它们中的大多数含有具有含两个或更多个碳原子的烷基取代基 (例如乙基或丙基) 的至少一种反应物。这些分子通常占喂入到烷基转移单元中的原料的显著分数。有时, 乙基 - 甲基苯和乙基 - 二甲基苯可占喂入到烷基转移单元的 C_9+ 原料的最多 1/3。现已发现, 将这些乙基和丙基芳烃的反应最小化改进了催化活性和 / 或老化速率。

发明内容

[0019] 为了将形成 $C_{10}+$ 的这些反应最小化, 优选从芳烃分子中使乙基和丙基脱烷基化, 并使所得烯烃饱和, 以防止在芳环上再烷基化。本发明的发明人惊奇地发现, 通过使原料内的乙基和 / 或丙基脱烷基化, 将较重芳烃, 即 $C_{10}+$ 芳烃的形成最小化, 因此降低催化剂的老化速率。不意于受到任何理论束缚, 本发明的发明人认为, 希望在经历烷基转移反应之前, 使原料内的乙基和丙基脱烷基化。本发明的发明人发现, 催化剂体系包括有利于脱烷基化而不是烷基转移反应的第一催化剂和有利于烷基转移而不是脱烷基化反应的第二催化剂, 并且所述原料在喂入第二催化剂之前喂入第一催化剂。尽管不希望束缚于理论, 但本发明的发明人认为, 所述烷基转移反应经由联苯型过渡状态发生, 且在具有大通道的沸石类催化剂, 例如在 12 元环 (12MR) 沸石, 例如丝光沸石、 β 、ZSM-12 等内得到促进。具有 10MR 结构的沸石, 例如 ZSM-5 (MFI) 倾向于限制烷基转移反应所需的这一过渡状态形成, 因此反而有利于脱烷基化反应。

[0020] 因此, 本发明的发明人公开了用于 C_9+ 芳烃与 $C_6 - C_7$ 芳烃发生烷基转移的催化剂体系。该催化剂体系包括 (a) 第一催化剂, 和 (b) 第二催化剂, 其中第一催化剂包含约束指数范围为 3 - 12 的分子筛 (例如 10MR 分子筛, 例如 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22 和 ZSM-23) 和催化通过脱烷基化反应形成的烯烃的饱和用的金属, 和第二催化剂包含约束指数范围小于 3 的分子筛 (例如 12MR 分子筛, 例如 ZSM-12、MOR、沸石 β 、MCM-22 族分子筛) 和可以与第一催化剂上的金属相同或不同的任意的金属。

[0021] 本发明的发明人还惊奇地发现, 所述催化剂体系和使用所述催化剂体系用于烷基转移反应的新方法, 该方法包括使 C_9+ 原料与第一催化剂接触, 以形成产物, 然后使至少一部分该产物与第二催化剂接触。这一新方法允许在高的空间速度 (高的催化活性) 下加工重芳族原料, 这对于较高生产量的烷基转移工艺提供了显著的优点。另外, 本发明的发明人惊奇地发现, 使用这一方法和 / 或催化剂体系导致催化剂体系低的老化速率, 从而延长循环时间。

[0022] 发明概述

[0023] 在一些实施方案中, 本发明的公开内容涉及二甲苯的生产方法, 该方法包括:

[0024] a. 在形成第一产物的第一条件下, 使 C_9+ 芳族原料、氢气和 $C_6 - C_7$ 芳族原料与第一催化剂接触, 所述第一催化剂包含 0.01 - 5wt%, 优选 0.01 - 1wt% 至少一种第 6 - 10 族的第一金属元素源和约束指数范围为 3 - 12 的第一分子筛, 其中选择第一条件, 以便第一产物基本上不含烯属组分, 和第一产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 50wt% 的乙基 - 芳族化合物和少至少 70wt%, 和优选少至少 75wt% 的丙基 - 芳族化合物; 然后

[0025] b. 在第二条件下, 使至少一部分第一产物与第二催化剂接触, 所述第二催化剂包含 0 - 5wt%, 优选 0.01 - 1wt% 至少一种第 6 - 10 族的第二金属元素源和约束指数小于 3 的第二分子筛, 其中第二条件足以使得在所述 C_9+ 芳族原料内的至少一部分 C_9+ 芳族化合物与所述 $C_6 - C_7$ 芳族原料内的至少一部分 $C_6 - C_7$ 芳族化合物发生烷基转移, 以形成含二甲苯的第二产物, 其中选择第二条件, 以便第二产物基本上不含烯属组分, 和二甲苯的收率范围为 20 - 50wt%, 和其中第二产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 60wt%, 优选少至少 65wt%, 和再更优选少 70wt% 的乙基 - 芳族化合物, 和少至少 80wt%, 和优选少至少 85wt%

的丙基-芳族化合物;和

[0026] c. 回收二甲苯。

[0027] 在另外的实施方案中,本发明的公开内容涉及包括下述步骤的方法:

[0028] a. 在形成第一产物的第一条件下,使 C_9+ 芳族原料与第一催化剂接触,所述第一催化剂包含 0.01 – 5wt%, 优选 0.01 – 1wt% 至少一种第 6 – 10 族的第一金属元素源和约束指数范围为 3 – 12 的第一分子筛,其中选择第一条件,以便第一产物基本上不含烯属组分,和第一产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 50wt% 的乙基-芳族化合物和少至少 75wt% 的丙基-芳族化合物;然后

[0029] b. 在第二条件下,使至少一部分第一产物与第二催化剂接触,所述第二催化剂包含 0 – 5wt%, 优选 0.01 – 1wt% 至少一种第 6 – 10 族的第二金属元素源和约束指数小于 3 的第二分子筛,其中选择第二条件,以便第二产物基本上不含烯属组分,和二甲苯的收率范围为 20 – 50wt%, 和其中第二产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 70wt% 的乙基-芳族化合物,和少至少 85wt% 的丙基-芳族化合物。

[0030] 在其他实施方案中,本发明的公开内容涉及适于 C_9+ 原料烷基转移的装置,该装置包括:

[0031] a. 含有第一催化剂和随后的第二催化剂的反应器,其中第一催化剂具有约束指数范围为 3 – 12 的第一分子筛,和第二催化剂具有约束指数小于 3 的第二分子筛;和

[0032] b. 在第一条件下使 C_9+ 原料和 $C_6 - C_7$ 原料与第一催化剂接触,然后使其在第二条件下与第二催化剂接触的措施。

[0033] 在再其它实施方案中,本发明的公开内容涉及适于使 C_9+ 芳族原料与 $C_6 - C_7$ 芳族原料发生烷基转移的催化剂体系,所述催化剂体系包含:

[0034] a. 第一催化剂,所述第一催化剂包含具有 0.01–5wt%, 优选 0.01 – 1wt% 至少一种第 6 – 10 族的第一金属元素源的第一分子筛和约束指数范围为 3 – 12 的第一分子筛;和

[0035] b. 第二催化剂,所述第二催化剂包含具有 0 – 5wt%, 优选 0.01–1wt% 至少一种第 6 – 10 族的第二金属元素源的第二分子筛和约束指数小于 3 的第二分子筛,

[0036] 其中第一催化剂相对于第二催化剂的重量比在 5:95 – 75:25 范围内,优选在 20:80 – 50:50 范围内,和其中当使得第一催化剂和第二催化剂在氢气存在下与 C_9+ 芳族原料和 $C_6 - C_7$ 芳族原料接触时,第一催化剂位于第二催化剂的上游。

[0037] 在一些方面中,第一分子筛包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 和 ZSM-48 中的至少一种。在其他方面中,第二分子筛包括如下物质中的至少一种:沸石 β 、沸石 Y、超稳 Y (USY)、脱铝 Y (Deal Y)、丝光沸石、NU-87、ZSM-3、ZSM-4 (Mazzite)、ZSM-12、ZSM-18、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10、EMM-10-P 和 ZSM-20。在优选的实施方案中,第一分子筛是 ZSM-5 和第二分子筛是 ZSM-12。

[0038] 在优选的实施方案中,第一金属元素和第二金属元素是 Pt、Re、Ir 和 Pd 中的至少一种。

[0039] 在另一优选的实施方案中,第一催化剂相对于第二催化剂的重量比在 5:95 – 75:25 范围内,优选在 20:80 – 50:50 范围内。

[0040] 在一些实施方案中,本发明公开内容的方法进一步包括下述步骤:调节 C_9+ 芳族原

料的流速和 $C_6 - C_7$ 芳族原料的流速,以便合并的芳族原料具有在 0.5 - 4, 优选 1.0 - 2.5 范围内的甲基与单一芳环的摩尔比。

[0041] 在一些方面中,选择第一条件,以便第一产物基本上不含烯属组分,和第一产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 70wt% 的乙基 - 芳族化合物和少至少 85wt% 的丙基 - 芳族化合物,和其中选择第二条件,以便第二产物基本上不含烯属组分和二甲苯收率在 25 - 40wt% 范围内,和其中第二产物含有比所述至少一部分第一产物少至少 80wt% 的乙基 - 芳族化合物和少至少 95wt% 的丙基 - 芳族化合物。

[0042] 在其他方面中,第一分子筛的 α 值在 100 - 1500 范围内,优选在 300 - 500 范围内。

[0043] 在其中 C_9+ 芳族原料和 / 或 $C_6 - C_7$ 芳族原料含有链烷烃化合物的一些实施方案中,该方法进一步包括下述步骤:在足以裂化至少 50wt% 所述链烷烃化合物的裂化条件下,使 C_9+ 芳族原料和 / 或 $C_6 - C_7$ 芳族原料内的链烷烃化合物与第三催化剂接触,所述第三催化剂包含约束指数在 3 - 12 范围内的第三分子筛。

[0044] 在其中第二产物含有链烷烃化合物的一些实施方案中,该方法进一步包括下述步骤:在足以裂化第二产物内至少 50wt% 所述链烷烃化合物的裂化条件下,使在第二产物内的链烷烃化合物与第四催化剂接触,所述第四催化剂包含约束指数在 3 - 12 范围内的第四分子筛。

[0045] 在一些方面中,第一条件包括温度范围为 100 - 1000 °C, 压力范围为 790 - 7000kPa-a(千帕绝对值), $H_2:HC$ 摩尔比范围为 0.01 - 20, WHSV 范围为 0.01 - 100hr⁻¹, 和其中第二条件包括温度范围为 100 - 1000 °C, 压力范围为 790 - 7000kPa-a, $H_2:HC$ 摩尔比范围为 0.01 - 20, WHSV 范围为 0.01 - 100hr⁻¹。

[0046] 在其他方面中,选择第一条件和第二条件,以便该方法的总的环损失在 0 - 3wt% 范围内。

[0047] 实施方案的详细描述

[0048] 本发明的公开内容提供将含 C_9+ 芳烃、氢气和 $C_6 - C_7$ 芳烃的原料转化以生产含二甲苯的产物的方法。该方法包括在形成第一产物的第一条件下,使 C_9+ 芳族原料、氢气和 $C_6 - C_7$ 芳族原料与第一催化剂接触,所述第一催化剂包含约束指数范围为 3 - 12 的第一分子筛和 0.01 - 5wt%, 优选 0.01 - 1wt% 第 6 - 10 族的第一金属元素,其中选择第一条件,以便第一产物基本上不含烯属组分,和第一产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 50wt% 的乙基 - 芳族化合物和少至少 75wt% 的丙基 - 芳族化合物;然后在第二条件下,使至少一部分第一产物与第二催化剂接触,所述第二催化剂包括约束指数小于 3 的第二分子筛和 0 - 5wt%, 优选 0.01 - 1wt% 第 6 - 10 族的第二金属元素,其中第二条件足以使得 C_9+ 芳族原料内的至少一部分 C_9+ 芳族化合物与 $C_6 - C_7$ 芳族原料内的至少一部分 $C_6 - C_7$ 芳族化合物发生烷基转移,以形成含二甲苯的第二产物,其中选择第二条件,以便第二产物基本上不含烯属组分,和二甲苯收率在 20 - 50wt% 范围内,和其中第二产物含有比所述至少一部分第一产物少至少 70wt% 的乙基 - 芳族化合物和少至少 85wt% 的丙基 - 芳族化合物。

[0049] 在本说明书中所使用的术语“骨架型”以“Atlas of Zeolite Framework Types”, 2001 中所述的意义使用。

[0050] 此处所使用的元素周期表的族的编号方案如 Chemical and Engineering

News, 63(5), 27(1985) 中那样使用。

[0051] MCM-22 族材料的特征在于具有的 X-射线衍射图案包括在 12.4 ± 0.25 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处的 d-间距最大值 (或者经煅烧或者如合成时原样)。MCM-22 族材料的特征也可在于具有的 X-射线衍射图案包括在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处的 d-间距最大值 (或者经煅烧或者如合成时原样)。通过使用铜的 K- α 双重线作为入射辐射和配有闪烁计数器和联用计算机作为收集体系的衍射仪的标准技术, 获得用于表征分子筛的 X-射线衍射数据。属于 MCM-22 族的材料包括 MCM-22 (公开于美国专利 No. 4, 954, 325 和美国专利申请 No. 11/823, 722)、PSH-3 (公开于美国专利 No. 4, 439, 409)、SSZ-25 (公开于美国专利 No. 4, 826, 667)、ERB-1 (公开于欧洲专利 No. 0293032)、ITQ-1 (公开于美国专利 No. 6, 077, 498)、ITQ-2 (公开于国际专利公布 No. WO97/17290), ITQ-30 (公开于国际专利公布 No. WO2005118476)、MCM-36 (公开于美国专利 No. 5, 250, 277)、MCM-49 (公开于美国专利 No. 5, 236, 575)、UZM-8 (公开于美国专利 No. 6, 756, 030)、MCM-56 (公开于美国专利 No. 5, 362, 697)、EMM-10-P (公开于美国专利申请 No. 11/823, 129) 和 EMM-10 (公开于美国专利申请 Nos. 11/824, 742 和 11/827, 953)。这些专利的全部内容在此通过参考引入。

[0052] 此处所使用的术语“wppm”定义为按重量计百万分之几份。

[0053] 此处所使用的术语“基本上不含”是指小于 1wt%, 优选小于 0.1wt%。例如, 产物基本上不含烯属组分是指基于产物的总重量, 产物具有小于 1wt%, 优选小于 0.1wt% 的烯属组分。

[0054] 通过将二甲苯异构体 (对-、间-和邻-二甲苯) 的总重量除以产物物流的总重量, 计算此处所使用的二甲苯收率。可通过将二甲苯异构体的重量百分数 (这通过气相色谱法测定) 乘以产物物流的总重量, 计算二甲苯异构体的总重量。

[0055] 通过下式计算此处所使用的环损失:

[0056] 环损失 (%) = $(1 - \text{产物内的芳族化合物的总摩尔数} / \text{原料内的芳族化合物的总摩尔数}) * 100$

[0057] 通过将芳族原料内与芳环相连的甲基的总摩尔数除以同一芳族原料内的单一芳环的总摩尔数, 计算甲基对芳环之比。

[0058] 术语“乙基-芳族化合物”是指具有与芳环相连的乙基的芳族化合物。术语“丙基-芳族化合物”是指具有与芳环相连的丙基的芳族化合物。

[0059] 通过将 C_2H_5 的分子量乘以具有乙基的芳烃的总摩尔分数, 计算 C_9+ 芳族原料中的乙基含量, 其中将单一乙基取代的芳烃, 例如 1, 4-乙基甲苯计算一次, 和将二取代的芳环, 例如 1, 2-二乙基苯计算两次。

[0060] 通过将 C_3H_7 的分子量乘以具有丙基的芳烃的总摩尔分数, 计算 C_9+ 芳族原料中的丙基含量, 其中将单一丙基取代的芳烃, 例如正丙基苯计算一次, 和将二取代的芳环, 例如 1, 4-二丙基苯计算两次。

[0061] 基于经煅烧的重量 (在 510°C 下, 在空气中 24 小时), 计算分子筛的重量, 粘结剂的重量, 催化剂组合物的重量, 分子筛与催化剂组合物的重量比, 第一催化剂与第二催化剂的重量比, 和粘结剂与催化剂组合物的重量比, 即基于在 510°C 下, 在空气中煅烧 24 小时之后的分子筛、粘结剂和催化剂组合物的重量, 计算分子筛、粘结剂和催化剂组合物的重量。

[0062] 此处所使用的术语“芳族”/“芳烃”应根据本领域公认的范围来理解,它包括烷基取代和未取代的单核和多核化合物。

[0063] 此处所使用的术语“ C_n ”烃(其中 n 是正整数,例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12)是指每分子具有碳原子数为 n 的烃。例如, C_n 芳烃是指每分子具有碳原子数为 n 的芳烃。此处所使用的术语“ C_{n+} ”烃(其中 n 是正整数,例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12)是指每分子具有碳原子数至少为 n 的烃。此处所使用的术语“ C_{n-} ”烃(其中 n 是正整数,例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12)是指每分子具有不大于 n 的碳原子数的烃。

[0064] 此处所使用的术语“ C_n 原料”(其中 n 是正整数,例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12)是指 C_n 原料包含大于 50wt% 的每分子具有碳原子数为 n 的烃。此处所使用的术语“ C_{n+} 原料”(其中 n 是正整数,例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12)是指 C_{n+} 原料包含大于 50wt% 的每分子具有碳原子数至少为 n 的烃。此处所使用的术语“ C_{n-} 原料”(其中 n 是正整数,例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12)是指 C_{n-} 原料包含大于 50wt% 的每分子具有不大于 n 的碳原子数的烃。此处所使用的术语“ C_n 芳族原料”(其中 n 是正整数,例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12)是指 C_n 芳族原料包含大于 50wt% 的每分子具有碳原子数为 n 的芳烃。此处所使用的术语“ C_{n+} 芳族原料”(其中 n 是正整数,例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12)是指 C_{n+} 芳族原料包含大于 50wt% 每分子具有碳原子数至少为 n 的芳烃。此处所使用的术语“ C_{n-} 芳族原料”(其中 n 是正整数,例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12)是指 C_{n-} 芳族原料包含大于 50wt% 的每分子具有不大于 n 的碳原子数的芳烃。

[0065] 催化剂组合物

[0066] 本发明公开内容的方法中所使用的催化剂组合物包含:

[0067] a. 第一催化剂,所述第一催化剂包含具有 0.01-5wt% 至少一种第 6-10 族的第一金属元素源和约束指数在 3-12 范围内的第一分子筛;和

[0068] b. 第二催化剂,所述第二催化剂包含具有 0-5wt% 至少一种第 6-10 族的第二金属元素源和约束指数小于 3 的第二分子筛,和

[0069] 其中第一催化剂与第二催化剂的重量比在 5:95-75:25 范围内,和其中当使第一催化剂和第二催化剂在氢气存在下与 C_9+ 芳族原料和 C_6-C_7 芳族原料接触时,第一催化剂位于第二催化剂的上游。

[0070] 约束指数是硅铝酸盐或分子筛准许变化尺寸的分子受控地进入其内部结构的程度的方便量度。例如,准许高度受限地进入其内部结构和从其内部结构中出去的硅铝酸盐具有高的约束指数值,和这类硅铝酸盐通常具有小尺寸的孔隙,例如小于 5 埃。另一方面,准许相对自由地进入内部硅铝酸盐结构的硅铝酸盐具有低的约束指数值,和通常具有大尺寸的孔隙。测定约束指数的方法充分地公开于美国专利 No. 4016218 中,对于该方法的细节方面将该文献在此通过参考引入。

[0071] 约束指数为 3-12 的分子筛(如美国专利 No. 4016218 中定义的)包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57 和 ZSM-58。ZSM-5 详细地公开于美国专利 Nos. 3,702,886 和 Re. 29,948 中。ZSM-11 详细地公开于美国专利 No. 3,709,979 中。ZSM-22 公开于美国专利 Nos. 4,556,477 和 5,336,478 中。ZSM-23 公开于美国专利 No. 4,076,842 中。ZSM-35 公开于美国专利 No. 4,016,245 中。ZSM-48 更特别地公开于美国专利 Nos. 4,234,231 和 4,375,573 中。ZSM-57 公开于美国专利 No. 4,873,067 中。ZSM-58

公开于美国专利 No. 4, 698, 217 中。所有上述专利说明书的全部内容在此通过参考引入。

[0072] 约束指数小于 3 的分子筛（如美国专利 No. 4, 016, 218 中所述）包括沸石 β 、沸石 Y、超稳 Y (USY)、脱铝 Y (Deal Y)、丝光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-12、ZSM-18、NU-87 和 ZSM-20。沸石 ZSM-4 公开于美国专利 No. 3, 923, 636 中。沸石 ZSM-12 公开于美国专利 No. 3, 832, 449 中。沸石 ZSM-20 公开于美国专利 No. 3, 972, 983 中。沸石 β 公开于美国专利 Nos. 3, 308, 069 和 Re. No. 28, 341 中。低钠超稳 Y 分子筛 (USY) 公开于美国专利 Nos. 3, 293, 192 和 3, 449, 070 中。可通过美国专利 No. 3, 442, 795 中发现的方法，制备脱铝 Y 沸石 (Deal Y)。沸石 UHP-Y 公开于美国专利 No. 4, 401, 556 中。稀土交换的 Y (REY) 公开于美国专利 No. 3, 524, 820 中。丝光沸石是天然存在的物质，但也可以合成形式获得，例如 TEA- 丝光沸石（即由含四乙铵导向剂的反应混合物制备的合成丝光沸石）。TEA- 丝光沸石公开于美国专利 Nos. 3, 766, 093 和 3, 894, 104 中。所有上述专利说明书的全部内容在此通过参考引入。

[0073] 在一个实施方案中，第一分子筛是 10 元环分子筛，和第二分子筛是 12 元环分子筛。10 元环分子筛的实例是 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57 和 ZSM-58。12 元环分子筛的实例是沸石 β 、沸石 Y、超稳 Y (USY)、脱铝 Y (Deal Y)、丝光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-12、ZSM-18、NU-87 和 ZSM-20。

[0074] 关于约束指数小于 3 的分子筛，ZSM-12 更特别地公开于美国专利 No. 3832449 中。丝光沸石是天然存在的，但也可以其合成形式之一使用，例如 TEA- 丝光沸石（即由含四乙铵导向剂的反应混合物制备的合成丝光沸石），其公开于美国专利 Nos. 3, 766, 093 和 3, 894, 104 中。具有限定的 X-射线衍射图案的合适的多孔结晶型无机氧化物材料的实例包括 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49 或 MCM-56。MCM-22 公开于美国专利 No. 4, 954, 325 中，PSH-3 公开于美国专利 No. 4, 439, 409 中，SSZ-25 公开于美国专利 No. 4, 826, 667 中，MCM-36 公开于美国专利 No. 5, 250, 277 中，MCM-49 公开于美国专利 No. 5, 236, 575 中，和 MCM-56 公开于美国专利 No. 5, 362, 697 中。前述每一专利的全部内容在此通过参考引入。

[0075] 典型地，第一催化剂包含至少 1wt%，优选至少 10wt%，更优选至少 50wt%，和最优选至少 65wt% 的第一分子筛。第二催化剂包含至少 1wt%，优选至少 10wt%，更优选至少 50wt% 和最优选至少 65wt% 的第二分子筛。

[0076] 催化剂体系具有在 5:95 - 75:25 范围内，优选在 10:90 - 60:40 范围内，和更优选在 20:80 - 50:50 范围内的第一催化剂与第二催化剂的重量比。

[0077] 在一些实施方案中，第一分子筛的 α 值为至少 150，例如至少 300。在其他实施方案中，第一分子筛的 α 值在 100 - 1500 范围内，优选在 300 - 600 范围内。

[0078] 在第一分子筛为 ZSM-5 的情况下，ZSM-5 具有涉及的 YO_2 对 X_2O_3 的摩尔比 = n 的组成，其中 X 是三价元素，例如铝、硼、铁、镧和 / 或镱，优选铝；Y 是四价元素，例如硅、锡和 / 或锗，优选硅；和 n 小于 1000，例如为 10 到小于 100。可进一步选择 ZSM-5，以便具有的平均晶体尺寸小于 0.1 微米，例如为约 0.05 微米，和扩散参数 D/r^2 对于均三甲苯来说当在 100°C 的温度和 2 托的均三甲苯压力下测量时为至少 $1000 \times 10^{-6} s^{-1}$ ，例如至少 $2000 \times 10^{-6} s^{-1}$ 。

[0079] 在优选的实施方案中，第一分子筛是 ZSM-5，和第二分子筛是 ZSM-12。

[0080] 在第二分子筛是 ZSM-12 的情况下，ZSM-12 可具有涉及的 YO_2 对 X_2O_3 的摩尔比 = n 的组成，其中 X 是三价元素，例如铝、硼、铁、镧和 / 或镱，优选铝；Y 是四价元素，例如硅、锡和 / 或锗，优选硅；和 n 小于 500，例如为 50 到小于 300。可进一步选择 ZSM-12，以便

具有的平均晶体尺寸为小于 0.1 微米,例如为约 0.05 微米,和扩散参数 D/r^2 对于均三甲苯来说当在 100°C 的温度和 2 托的均三甲苯压力下测量时为至少 $1000 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$,例如至少 $2000 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 。

[0081] 此处所使用的特定多孔结晶型材料的扩散参数定义为 $D/r^2 \times 10^6$,其中 D 是扩散系数 (cm^2/s) 和 r 是晶体半径 (cm)。可根据吸收测量值推导所要求的扩散参数,条件是假设平板材 (plane sheet) 模型描述扩散过程。例如,对于给定的吸着物加载 Q 来说,数值 Q/Q_∞ ,其中 Q_∞ 是平衡吸着物加载,与 $(Dt/r^2)^{1/2}$ 数学相关,其中 t 是达到吸着物加载 Q 所要求的时间 (s)。J. Crank 在 "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, Ely House, 伦敦, 1967 中给出了平板材模型的图形解法。

[0082] 在一些实施方案中,第二分子筛的 α 值为至少 20,例如至少 30。在其他实施方案中,第二分子筛的 α 值在 20 — 500 范围内,优选在 20 — 100 范围内,另选,在 40 — 100 或 30 — 100 范围内。

[0083] α 值试验是催化剂的裂化活性的量度且公开于美国专利 No. 3,354,078 和 Journal of Catalysis. 第 4 卷,第 527 页 (1965);第 6 卷,第 278 页 (1966);和第 61 卷,第 395 页 (1980) 中,其中每一篇文献在此就其说明通过参考引入。此处所使用的试验的实验条件包括恒温 538°C 和可变的流速,如 Journal of Catalysis, 第 61 卷,第 395 页中详细地描述的。

[0084] 可能期望的是在催化剂组合物内引入每一种分子筛和在本发明公开内容中的烷基转移工艺中所使用的耐温和其他条件的另外的材料。这样的材料包括活性和非活性材料以及合成或天然存在的沸石,以及无机材料,例如粘土、二氧化硅和 / 或金属氧化物,例如氧化铝。无机材料可以或者天然存在或者为包括二氧化硅与金属氧化物的混合物的凝胶状沉淀或凝胶形式。

[0085] 结合每一种分子筛 (即与其结合或在其合成过程中存在) 使用本身具有催化活性的材料可改变催化剂组合物的转化率和 / 或选择性。非活性的材料合适地充当稀释剂,以控制转化量,以便可以在没有使用其他控制反应速率的方式的情况下,以经济和有序的方式获得烷基转移产物。这些催化活性或非活性材料可引入到例如天然存在的粘土,例如膨润土和高岭土内,以改进催化剂组合物在商业操作条件下的粉碎强度。希望提供具有良好的粉碎强度的催化剂组合物,因为在商业应用中,希望防止催化剂组合物破碎成粉末状材料。

[0086] 可作为催化剂组合物用粘结剂与每一分子筛组合的天然存在的粘土包括蒙脱土和高岭土族,该族包括次膨润土 (subbentonite),和通常称为 Dixie、McNamee、Georgia 和 Florida 粘土的高岭土,或其中主要矿物成分是埃洛石、高岭石、迪开石、珍珠陶土或蠕陶土的其他粘土。可作为原始开采或初始进行过煅烧、酸处理或化学改性的粗状态使用这些粘土。

[0087] 除了前述材料以外,每一分子筛可与多孔基质粘结剂材料,例如选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钽、氧化铍、氧化镁及其组合,例如二氧化硅 - 氧化铝、二氧化硅 - 氧化镁、二氧化硅 - 氧化锆、二氧化硅 - 氧化钽、二氧化硅 - 氧化铍、二氧化硅 - 氧化钛,以及三元组合物,例如二氧化硅 - 氧化铝 - 氧化钽、二氧化硅 - 氧化铝 - 氧化锆、二氧化硅 - 氧化铝 - 氧化镁和二氧化硅 - 氧化镁 - 氧化锆中的无机氧化物组合。也可有利地提供

胶体形式的至少一部分前述多孔基质粘结剂材料,以便有利于催化剂组合物的挤出。

[0088] 每一分子筛通常与粘结剂或基质材料混合,以便最终的催化剂组合物含有用量范围为 5 — 95wt%,和典型地 10 — 60wt%的粘结剂或基质材料。

[0089] 第一催化剂包含 0.01 — 5wt%,优选 0.1—2wt%,更优选 0.1—1wt%的第 6 — 10 族的第一金属元素。第二催化剂包含 0 — 5wt%,优选 0.01 — 2wt%,更优选 0.01 — 1wt%的第 6 — 10 族的第二金属元素。第一金属元素和第二金属元素可以是至少一种氢化组分,例如钨、钒、钼、铈、铬、锰、选自元素周期表中第 6 — 10 族的金属,或其混合物。有用的金属的具体实例是铁、钨、钼、铈、镍、钴、铈、铈和贵金属,例如铂或钯。优选地,氢化组分是钯、铂或铈。

[0090] 根据氢化活性和催化功能之间的平衡,选择氢化组分的用量。当使用与不具有这种强氢化活性的钯相比,最具有活性的金属,例如铂时,要求较少的氢化组分。一般地,催化剂组合物含有小于 5wt%氢化组分和典型地 0.01wt% — 2wt%的该组分。

[0091] 氢化组分可通过共结晶引入到催化剂组合物中,以使得第 13 族元素,例如铝在分子筛结构中的程度交换入组合物内,在其内浸渍,或者与分子筛和粘结剂混合。这一组分可浸渍在分子筛内或其上,例如在铂的情况下,通过用包括含铂金属的离子的溶液处理分子筛。用于采用铂浸渍催化剂的合适的铂化合物包括氯铂酸、氯化亚铂和含铂胺络合物的各种化合物,例如 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0092] 或者,当氢化组分的化合物与粘结剂组合时,或者在分子筛和粘结剂通过挤出或造粒成形为颗粒之后,可将氢化组分的化合物加入到分子筛中。

[0093] 在用氢化组分处理之后,通常通过在范围为 100 — 200kPa-a 的压力下,在 65°C — 160°C,典型地 110°C — 143°C 的温度下加热至少 1 分钟,和通常不长于 24 小时,干燥分子筛。之后,可在干燥气体,例如空气或氮气的物流内,在 260°C — 650°C 的温度下煅烧分子筛 1 — 20 小时。典型地在压力范围为 100 — 300kPa-a 下进行煅烧。

[0094] 在使用之前,可使用催化剂组合物的蒸汽处理,将催化剂组合物的芳烃氢化活性最小化。在蒸汽处理工艺中,通常在至少 260°C — 650°C 的温度下,在 100 — 2590kPa-a 的压力下,使催化剂组合物与 5 — 100%的蒸汽接触至少 1 小时,特别地 1 — 20 小时。

[0095] 另外,在使催化剂组合物与烃原料接触之前,可将氢化组分硫化。这方便地通过在范围为约 320 — 480°C 的温度下,使催化剂与硫源,例如硫化氢接触来完成。可使硫源与催化剂借助载体气体,例如氢气或氮气接触。硫化物本身是已知的,且可在没有超过常规实验的情况下由获悉本发明公开内容的本领域技术人员完成氢化组分的硫化。

[0096] 装置

[0097] 在一些实施方案中,本发明的公开内容涉及适于使 C_9+ 原料的烷基转移的装置,该装置包括:

[0098] a. 含第一催化剂和随后的第二催化剂的反应器,所述第一催化剂具有约束指数范围为 3 — 12 的第一分子筛,第二催化剂具有约束指数为小于 3 的第二分子筛;和

[0099] b. 使 C_9+ 原料和 $\text{C}_6 - \text{C}_7$ 原料与第一催化剂在第一条件下接触,然后与第二催化剂在第二条件下接触的措施。

[0100] 在一个方面中,第一条件与第二条件相同。在另一方面中,第一催化剂加载在反应器的第一反应区中,和第二催化剂加载在反应器的第二反应区中。

[0101] 在其他实施方案中,本发明的公开内容涉及适于使 C_9+ 原料的烷基转移的装置,该

装置包括：

[0102] a. 含第一催化剂的第一反应器,和随后的含第二催化剂的第二反应器,所述第一催化剂具有约束指数范围为 3 - 12 的第一分子筛,第二催化剂具有约束指数为小于 3 的第二分子筛;和

[0103] b. 使 C_9+ 原料和 $C_6 - C_7$ 原料与第一催化剂在第一条件下接触,然后与第二催化剂在第二条件下接触的措施。

[0104] 在本发明公开内容的装置中,第一和第二催化剂可加载在相同的反应器内,或者可加载在两个单独的反应器内。在所有情况下,第一催化剂不与第二催化剂混合,且烃原料和氢气与第一催化剂接触,之后与第二催化剂接触。在一些实施方案中,第一催化剂可通过空间或者通过惰性材料,例如氧化铝球或砂,与第二催化剂隔离。使 C_9+ 原料和 $C_6 - C_7$ 原料与第一催化剂在第一条件下接触,然后在第二条件下与第二催化剂接触的措施包括：

[0105] (a) 当烃原料从上向下流动时,在第二催化剂之上加载第一催化剂；

[0106] (b) 当烃原料从底部向上流动时,在第一催化剂之上加载第二催化剂；

[0107] (c) 当烃原料从内部向外部流动时,在反应器的内部部分加载第一催化剂和在第一催化剂加载物的外部加载第二催化剂；或

[0108] (d) 当烃原料从外部向内部流动时,在反应器的内部部分加载第二催化剂,和在第二催化剂加载物的外部加载第一催化剂。

[0109] 使 C_9+ 原料和 $C_6 - C_7$ 原料与第一催化剂在第一条件下接触,然后与第二催化剂在第二条件下接触的措施包括管道布置、控制阀、流量计、泵或其任何组合。使 C_9+ 原料和 $C_6 - C_7$ 原料与第一催化剂在第一条件下接触,然后与第二催化剂在第二条件下接触的其它措施包括将 C_9+ 原料与 $C_6 - C_7$ 原料泵送或供应到催化剂上,随后将第一接触步骤的产物泵送或供应到第二催化剂上。

[0110] 在本发明公开内容的方法中所使用的芳族原料包括一种或多种含至少 9 个碳原子的芳族化合物。在典型的原料内发现的特定的 C_9+ 芳族化合物包括均三甲苯 (1, 3, 5- 三甲基苯)、杜烯 (1, 2, 4, 5- 四甲基苯)、连三甲苯 (1, 2, 4- 三甲基苯)、假枯烯 (1, 2, 4- 三甲基苯)、1, 2- 甲基乙基苯、1, 3- 甲基乙基苯、1, 4- 甲基乙基苯、丙基取代的苯、丁基取代的苯和二甲基乙基苯。 C_9+ 芳烃的合适来源是来自任何精炼工艺的富含芳烃的任何 C_9+ 馏分。这一芳烃馏分含有显著比例的 C_9+ 芳烃,例如至少 80wt% C_9+ 芳烃,其中优选至少 80wt%, 和更优选大于 90wt% 的烃为 $C_9 - C_{12}$ 。可能有用的典型的精炼馏分包括催化重整产物, FCC 石脑油或 TCC 石脑油。

[0111] 喂入到本发明公开方法中的原料还包括苯或甲苯。在一个实际的实施方案中,喂入到烷基转移反应器中的原料包括 C_9+ 芳烃和甲苯。该原料也可包括通过蒸馏烷基转移反应本身的排出物产物获得的回收 / 未反应的甲苯和 C_9+ 芳族原料。典型地,甲苯占全部原料的 0 - 90wt%, 例如 10 - 70wt%, 而 C_9+ 芳烃组分占喂入到烷基转移反应中的全部原料的 10 - 100wt%, 例如 30 - 85wt%。

[0112] 该原料可通过甲基与单一芳环的摩尔比来表征。在一些实施方案中,合并的原料 (C_9+ 和 $C_6 - C_7$ 芳族原料的组合) 具有范围为 0.5 - 4, 优选 1 - 2.5, 更优选 1.5 - 2.25 的甲基与单一芳环的摩尔比。可通过调节 C_9+ 和 $C_6 - C_7$ 芳族原料的相对流速和 / 或 $C_6 - C_7$ 芳族原料中的 C_6/C_7 相对比率,来调节甲基与单一芳环的摩尔比。

[0113] 烃的转化工艺

[0114] 在一些实施方案中,本发明公开内容涉及生产二甲苯的方法,该方法包括:

[0115] a. 在第一条件下,使 C_9+ 芳族原料、氢气和 $C_6 - C_7$ 芳族原料与第一催化剂接触,所述第一催化剂包含 0.01 – 5wt%, 优选 0.01 – 1wt% 至少一种第 6 – 10 族的第一金属元素源,和约束指数范围为 3 – 12 的第一分子筛,以形成第一产物,其中选择第一条件,以便第一产物基本上不含烯属组分和第一产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 50wt% 的乙基芳族化合物和少至少 75wt% 的丙基芳族化合物;然后

[0116] b. 在第二条件下,使至少一部分第一产物与第二催化剂接触,所述第二催化剂包含 0 – 5wt%, 优选 0.01 – 1wt% 至少一种第 6 – 10 族的第二金属元素源,和约束指数范围小于 3 的第二分子筛,其中第二条件足以使 C_9+ 芳族原料内的至少一部分 C_9+ 芳族化合物与 $C_6 - C_7$ 芳族原料内的至少一部分 $C_6 - C_7$ 芳族化合物发生烷基转移,以形成含二甲苯的第二产物,其中选择第二条件,以便第二产物基本上不含烯属组分,和二甲苯收率范围为 20 – 50wt%, 和其中第二产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 60wt%, 优选至少 65wt%, 再更优选至少 70wt% 的乙基芳族化合物,和少至少 70wt%, 优选至少 75wt%, 再更优选至少 85wt% 的丙基芳族化合物;和

[0117] c. 回收二甲苯。

[0118] 在另外的实施方案中,本发明的公开内容涉及一种方法,该方法包括:

[0119] a. 在第一条件下,使 C_9+ 芳族原料与第一催化剂接触,所述第一催化剂包含 0.01 – 5wt%, 优选 0.01 – 1wt% 至少一种第 6 – 10 族的第一金属元素源,和约束指数范围为 3 – 12 的第一分子筛,以形成第一产物,其中选择第一条件,以便第一产物基本上不含烯属组分和第一产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 50wt% 的乙基芳族化合物和少至少 75wt% 的丙基芳族化合物;然后

[0120] b. 在第二条件下,使至少一部分第一产物与第二催化剂接触,所述第二催化剂包含 0 – 5wt%, 优选 0.01 – 1wt% 至少一种第 6 – 10 族的第二金属元素源,和约束指数范围小于 3 的第二分子筛,以形成第二产物,其中选择第二条件,以便第二产物基本上不含烯属组分,和二甲苯收率范围为 20 – 50wt%, 和其中第二产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 60wt%, 优选少至少 65wt%, 再更优选少至少 70wt% 的乙基芳族化合物,和少至少 70wt%, 优选少至少 75wt%, 再更优选少至少 85wt% 的丙基芳族化合物。

[0121] 可在任何合适的反应器,包括径向流动、固定床、连续下流或流动床反应器中进行该方法。第一条件和 / 或第二条件包括范围为 100 – 1000°C 的温度, 优选范围为 300 – 500°C; 范围为 790 – 7000kPa-a (千帕绝对值) 的压力, 优选范围为 2170 – 3000kPa-a; H_2 :HC 摩尔比范围为 0.01 – 20, 优选范围为 1 – 10; WHSV 范围为 0.01 – 100hr⁻¹, 优选范围为 1 – 20。第二条件包括范围为 100 – 1000°C 的温度, 范围为 790 – 7000kPa-a 的压力, H_2 :HC 摩尔比范围为 0.01 – 20, WHSV 范围为 0.01 – 100hr⁻¹。

[0122] 第一和 / 或第二条件可以相同。第一和第二条件足以将重芳族原料转化成比合并的原料含更多二甲苯的产物。

[0123] 在一些实施方案中,选择第一条件,以便第一产物基本上不含烯属组分,和第一产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少 50wt%, 优选少至少 70wt% 的乙基芳族化合物,和少至少 75wt%, 优选少至少 85wt% 的丙基芳族化合物。

[0124] 在其他实施方案中,第二条件足以使 C_9+ 芳族原料内的至少一部分 C_9+ 芳族化合物与 $C_6 - C_7$ 芳族原料内的至少一部分 $C_6 - C_7$ 芳族化合物发生烷基转移,以形成含二甲苯的第二产物,其中选择第二条件,以便第二产物基本上不含烯属组分,和二甲苯的收率范围为20 - 50wt%,和其中第二产物含有比所述至少一部分第一产物少至少70wt%,优选少至少80wt%的乙基芳族化合物,和少至少85wt%,优选少至少95wt%的丙基芳族化合物。

[0125] 在其中 C_9+ 芳族原料和/或 $C_6 - C_7$ 芳族原料含有链烷烃化合物的一些实施方案中,该方法进一步包括下述步骤:在足以裂化至少50wt%所述链烷烃化合物的第一裂化条件下,使 C_9+ 芳族原料和/或 $C_6 - C_7$ 芳族原料内的链烷烃化合物与第三催化剂接触,所述第三催化剂包含约束指数范围为3 - 12的第三分子筛。

[0126] 在其中第二产物含有链烷烃化合物的一些实施方案中,该方法进一步包括下述步骤:在足以裂化至少50wt%在第二产物内的链烷烃化合物的第二裂化条件下,使第二产物内的链烷烃化合物与第四催化剂接触,所述第四催化剂包含约束指数范围为3 - 12的第四分子筛。

[0127] 第一裂化条件和/或第二裂化条件包括范围为100 - 1000°C的温度,优选范围为300 - 500°C;范围为790 - 7000kPa-a(千帕绝对值)的压力,优选范围为2170 - 3000kPa-a; $H_2:HC$ 摩尔比范围为0.01 - 20,优选范围为1 - 10;WHSV范围为0.01 - 100hr⁻¹,优选范围为1 - 20。第二条件包括范围为100 - 1000°C的温度,范围为790 - 7000kPa-a的压力,优选范围为2170 - 3000kPa-a; $H_2:HC$ 摩尔比范围为0.01 - 20,WHSV范围为0.01 - 100hr⁻¹。

[0128] 在其他方面中,选择第一条件和第二条件,以便该方法的总的环损失范围为0 - 3wt%,优选范围为0.5 - 1.5wt%。

[0129] 总的来说,本发明包含以下技术方案:

[0130] 1. 生产二甲苯的方法,该方法包括:

[0131] a. 在形成第一产物的第一条件下,使 C_9+ 芳族原料、氢气和 $C_6 - C_7$ 芳族原料与第一催化剂接触,所述第一催化剂包含0.01 - 5wt%至少一种第6 - 10族的第一金属元素源和约束指数范围为3 - 12的第一分子筛,其中选择所述第一条件,以便所述第一产物基本上不含烯属组分,和所述第一产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少50wt%的乙基-芳族化合物和少至少75wt%的丙基-芳族化合物;然后

[0132] b. 在第二条件下,使至少一部分所述第一产物与第二催化剂接触,所述第二催化剂包含0 - 5wt%至少一种第6 - 10族的第二金属元素源和约束指数小于3的第二分子筛,其中所述第二条件足以使在所述 C_9+ 芳族原料内的至少一部分 C_9+ 芳族化合物与所述 $C_6 - C_7$ 芳族原料内的至少一部分 $C_6 - C_7$ 芳族化合物发生烷基转移,以形成含二甲苯的第二产物,其中选择所述第二条件,以便所述第二产物基本上不含烯属组分,和二甲苯的收率范围为20 - 50wt%,和其中所述第二产物含有比 C_9+ 芳族原料少至少60wt%,优选少至少65wt%,和再更优选少至少70wt%的乙基-芳族化合物,和少至少70wt%,优选少至少75wt%,再更优选少至少85wt%的丙基-芳族化合物;和

[0133] c. 回收所述二甲苯。

[0134] 2. 根据第1项的方法,其中所述第一分子筛包含如下物质中的至少一种:ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35和ZSM-48。

[0135] 3. 根据第 1 项或第 2 项的方法,其中所述第二分子筛包含如下物质中的至少一种:沸石 β 、沸石 Y、超稳 Y(USY)、脱铝 Y(Deal Y)、丝光沸石、NU-87、ZSM-3、ZSM-4(Mazzite)、ZSM-12、ZSM-18、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10、EMM-10-P 和 ZSM-20。

[0136] 4. 根据第 1-3 项之一的方法,其中所述第一催化剂与所述第二催化剂的重量比在 5:95 - 75:25 范围内。

[0137] 5. 根据第 1-4 项之一的方法,进一步包括下述步骤:调节所述 C_9+ 芳族原料的流速和所述 $C_6 - C_7$ 芳族原料的流速,以便合并的芳族原料具有在 0.5 - 4,优选 1.0 - 3.0 范围内的甲基与单一芳环的摩尔比。

[0138] 6. 根据第 1-5 项之一的方法,其中所述第一分子筛的 α 值在 100 - 1500 范围内。

[0139] 7. 根据第 1-6 项之一的方法,其中所述第二分子筛的 α 值在 20 - 500 范围内。

[0140] 8. 根据第 1-7 项之一的方法,其中所述第一金属元素和所述第二金属元素为 Pt、Pd、Ir 和 Re 中的至少一种。

[0141] 9. 根据第 1-8 项之一的方法,其中所述第二产物含有链烷烃化合物,所述方法进一步包括下述步骤:在足以裂化在所述第二产物内的至少 50wt% 的所述链烷烃化合物的裂化条件下,使所述第二产物内的所述链烷烃化合物与第三催化剂接触,所述第三催化剂包含约束指数在 3 - 12 范围内的第三分子筛。

[0142] 10. 根据第 1-9 项之一的方法,其中所述第一条件包括在 100 - 1000°C 范围内的温度,在 790 - 7000kPa-a 范围内的压力,在 0.01 - 20 范围内的 $H_2:HC$ 摩尔比,在 0.01 - 100hr⁻¹ 范围内的 WHSV,和其中所述第二条件包括在 100 - 1000°C 范围内的温度,在 790 - 7000kPa-a 范围内的压力,在 0.01 - 20 范围内的 $H_2:HC$ 摩尔比,在 0.01 - 100hr⁻¹ 范围内的 WHSV。

[0143] 11. 根据第 1-10 项之一的方法,其中选择所述第一条件和所述第二条件,以便该方法总的环损失在 0 - 3wt% 范围内。

[0144] 12. 根据第 1-11 项之一的方法,其中所述第一分子筛是 ZSM-5 和所述第二分子筛是 ZSM-12。

[0145] 13. 根据第 12 项的方法,其中所述 ZSM-5 的粒子尺寸小于 1 微米,和所述 ZSM-12 的粒子尺寸小于 0.5 微米。

[0146] 14. 适于使 C_9+ 芳族原料与 $C_6 - C_7$ 芳族原料发生烷基转移的催化剂体系,其包含:

[0147] a. 第一催化剂,所述第一催化剂包含约束指数在 3 - 12 范围内的第一分子筛和 0.01-5wt% 的至少一种第 6 - 10 族的第一金属元素源;和

[0148] b. 第二催化剂,所述第二催化剂包含约束指数小于 3 的第二分子筛和 0 - 5wt% 至少一种第 6 - 10 族的第二金属元素源,

[0149] 其中所述第一催化剂与所述第二催化剂的重量比在 5:95 - 75:25 范围内,和其中当第一催化剂与第二催化剂与所述 C_9+ 芳族原料和所述 $C_6 - C_7$ 芳族原料在氢气存在下接触时,所述第一催化剂位于所述第二催化剂的上游,优选其中所述第一分子筛包含如下物质中的至少一种:ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 和 ZSM-48,和所述第二分子筛包含如下物质中的至少一种:沸石 β 、沸石 Y、超稳 Y(USY)、脱铝 Y(Deal Y)、丝光沸石、NU-87、ZSM-3、ZSM-4(Mazzite)、ZSM-12、ZSM-18、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10、EMM-10-P 和 ZSM-20;更优选其中所述第一催化剂包含 0.01 - 1wt% 所述第一金属元素,

和所述第二催化剂包含 0.01 — 1wt% 所述第二金属元素, 再更优选其中所述第一金属元素和所述第二金属元素是 Pt, 再更优选其中所述第一分子筛是 ZSM-5 和所述第二分子筛是 ZSM-12, 和最优选其中所述 ZSM-5 的粒子尺寸小于 1 微米, 和所述 ZSM-12 的粒子尺寸小于 0.5 微米。

[0150] 15. 根据第 1-14 项之一的方法或催化剂体系, 其包括下述步骤: 在所述接触步骤之前, 将所述第一和所述第二催化剂中至少一种硫化的步骤。

[0151] 参考下述实施例, 更特别地描述本发明的公开内容。

具体实施方式

[0152] 实施例:

[0153] 对比例 1

[0154] 使用 Versal300 氧化铝, 将 Si/Al₂ 比为 ~ 87 和晶体尺寸为 2 — 4 微米的 ZSM-5 沸石配制成 1/20” 四叶形 (quadrilobe) 挤出物, 以便沸石晶体与氧化铝的质量比为 1:1。将这一挤出物通过与 NH₄NO₃ 进行交换转化成酸性形式, 接着煅烧, 然后蒸汽处理以缓和催化剂的活性到 α 值约 450。然后通过本领域技术人员已知的初始润湿技术, 将 0.5% 铈添加到催化剂中。然后在固定床微型单元中测试这一催化剂。反应器压力为 350psig 和 H₂:HC 之比为 2:1。进入反应器的原料含有 85% 重芳烃和 15% 苯 + 甲苯。表 1 中示出了原料的详细分析。在 400°C 和 2500kPa-a 下, 在氢气中将催化剂还原 1 小时, 之后引入原料。作为范围为 380 — 420°C 的反应器温度跨度的函数, 测定催化剂的活性。总的原料流速 (以 g 原料 / g 催化剂 / 小时 (WHSV) 表示) 为 10hr⁻¹。使用具有 60m DB-WAX 柱的在线 GC-FID, 进行产物分析。使用具有 60m DB-1 柱, 进行所产生的轻质气体的单独的离线分析。

[0155] 表 1

[0156]

原料组成	%
C5 气体	0.00
苯	8.55
甲苯	6.39
乙苯	0.00
二甲苯	0.21
乙基甲苯	22.93
三甲基苯	39.09
丙苯	2.65
1, n- 乙基二甲苯	10.56

四甲基苯	2.45
其他 C10 芳烃	5.31
其他 C11 芳烃	0.30
其他 C12 芳烃	0.00
茚满	0.74
烷基茚满	0.00
萘	0.01
烷基萘	0.00
重质组分	0.00
未确定的	0.80

[0157] 表 2 示出了催化剂用于在 420°C 下使重芳烃脱烷基化的性能的分析。

[0158] 对比例 2

[0159] 使用 Versal300 氧化铝, 将 Si/Al₂ 比为 ~ 57 和晶体尺寸为 ~ 0.05 — 0.1 微米的 ZSM-5 沸石配制成 1/16” 的圆柱形挤出物, 以便沸石晶体与氧化铝的质量比为 1.86:1。将这一挤出物通过与 NH₄NO₃ 进行交换而转化成酸性形式, 接着煅烧, 然后蒸汽处理为通过 α 试验测量的催化剂活性类似于对比例 1 的催化剂。然后通过本领域技术人员已知的初始润湿技术, 将 0.5% 铈添加到催化剂中, 然后在固定床微型单元中, 以与对比例 1 的催化剂相同的方式测试这一催化剂。表 2 中示出了这一催化剂用于在 420°C 下使重芳烃脱烷基化的性能的分析。

[0160] 对比例 3

[0161] 使用 Versal300 氧化铝, 将 Si/Al₂ 比为 ~ 56 和晶体尺寸为 1 — 2 微米的 ZSM-5 沸石配制成 1/16” 的圆柱形挤出物, 以便沸石晶体与氧化铝的质量比为 1.86:1。将这一挤出物通过与 NH₄NO₃ 进行交换而转化成酸性形式, 接着煅烧, 然后蒸汽处理为通过 α 试验测量的催化剂活性类似于对比例 1 的催化剂。然后通过本领域技术人员已知的初始润湿技术, 将 0.5% 铈添加到催化剂中。然后在固定床微型单元中, 以与对比例 1 的催化剂相同的方式测试这一催化剂。表 2 中示出了这一催化剂用于在 420°C 下使重芳烃脱烷基化的性能的分析。

[0162] 表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
总二甲苯	5.3	14.5	9.8
乙苯	2.7	2.6	2.3
PX/总二甲苯	25.9%	24.2%	24.6%
PX 纯度	17.1%	21.5%	19.9%
苯的转化率	-8.0%	-7.0%	-8.8%
甲苯转化率	-192.7%	-228.2%	-212.9%
乙基甲苯转化率	76.2%	87.9%	81.8%
乙基二甲苯转化率	13.9%	63.4%	31.2%
1, 3, 5-TMB 转化率	-7.0%	-6.8%	-4.7%
1, 2, 4-TMB 转化率	5.4%	24.9%	19.8%
1, 2, 3-TMB 转化率	2.5%	26.5%	7.1%
C9 转化率	34.4%	48.2%	42.8%
C10 转化率	38.3%	60.5%	48.7%
C9/C10 转化率	35.2%	50.8%	44.0%
甲苯 (Tol) +C9/C10 转化率	17.2%	28.6%	23.7%
总 TMB	36.43	30.36	32.39
总 TeMB	2.27	2.69	2.26
总 C11+	2.18	2.62	3.00
%脱乙基化	59.2%	82.7%	68.0%
%脱丙基化	94.0%	98.6%	96.1%
总饱和物	0.00	0.02	0.00
轻质气体	6.2	8.2	7.5

[0163] 催化剂的性能分析表明,这些催化剂对于原料的脱烷基化来说是非常有效的。乙基甲苯的转化率在 420°C 下从 76.2% 变化为 87.9%,且一般随 ZSM-5 的晶体尺寸下降而增加。总体的脱乙基化速率,其中包括乙基甲苯、乙基二甲苯和二乙基芳烃,在 420°C 下从 59.2% 变化到 82.7%。主要地枯烯和正丙基苯的脱丙基化速率对于较大晶体来说为 94.0% 和对于较小晶体来说是 98.6%。重质组分,例如烷基茚满、萘、烷基萘等的产生低。这些数据举例说明了,这一催化剂适合于重芳族原料的脱烷基化。这一脱烷基化的原料现在更适合于在第二催化剂床内的烷基转移反应,因为 $C_9+C_7+C_6$ 之比已经降低。

[0164] 对比例 4

[0165] 使用 Versal300 氧化铝,将 Si/Al₂ 比为 ~ 56 和晶体尺寸为 ~ 0.05 - 0.1 微米的 ZSM-5 沸石配制成 1/20" 的四叶形挤出物,以便沸石晶体与氧化铝的质量比为 1.86:1。将这一挤出物通过与 NH₄NO₃ 进行交换而转化成酸性形式,接着煅烧,然后蒸汽处理为通过 α 试验测量的催化剂活性类似于对比例 1 的催化剂。然后通过本领域技术人员已知的初始润湿技术,将 0.075wt% 铂添加到催化剂中。然后在固定床微型单元中,以与对比例 1 的催化剂相同的方式测试这一催化剂。表 3 中示出了这一催化剂用于在 420°C 下使重芳烃脱烷基化的性能的分析。

[0166] 对比例 5

[0167] 使用 Versal300 氧化铝,将 Si/Al₂ 比为 ~ 56 和晶体尺寸为 ~ 0.05 - 0.1 微米的

ZSM-5 沸石配制成 1/20”的四叶形挤出物,以便沸石晶体与氧化铝的质量比为 1.86:1。将这一挤出物通过与 NH_4NO_3 进行交换而转化成酸性形式,接着煅烧,然后蒸汽处理为通过 α 试验测量的催化剂活性类似于对比例 1 的催化剂。然后通过本领域技术人员已知的初始润湿技术,将 0.075wt% 铂和 0.3wt% 铈添加到催化剂中。然后在固定床微型单元中,以与对比例 1 的催化剂相同的方式测试这一催化剂。表 3 中示出了这一催化剂用于在 420°C 下使重芳烃脱烷基化的性能的分析。

[0169] 对比例 6

[0170] 使用 Versal300 氧化铝,将 $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 ~ 56 和晶体尺寸为 $\sim 0.05 - 0.1$ 微米的 ZSM-5 沸石配制成 1/16”的圆柱形挤出物,以便沸石晶体与氧化铝的质量比为 1.86:1。在制备过程中,将约 0.115wt% 铂加入到催化剂中。将这一挤出物通过与 NH_4NO_3 进行交换而转化成酸性形式,接着煅烧,然后蒸汽处理为通过 α 试验测量的催化剂活性类似于对比例 1 的催化剂。然后在固定床微型单元中,以与对比例 1 的催化剂相同的方式测试这一催化剂。表 3 中示出了这一催化剂用于在 420°C 下使重芳烃脱烷基化的性能的分析。

[0171] 对比例 7

[0172] 使用 Versal300 氧化铝,将 $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 ~ 56 和晶体尺寸为 $\sim 0.05 - 0.1$ 微米的 ZSM-5 沸石配制成 1/20”的四叶形挤出物,以便沸石晶体与氧化铝的质量比为 1:1。将这一挤出物通过与 NH_4NO_3 进行交换而转化成酸性形式,接着煅烧,然后蒸汽处理为通过 α 试验测量的催化剂活性类似于对比例 1 的催化剂。然后通过本领域技术人员已知的初始润湿技术,将 0.075% 铂添加到催化剂中。然后在固定床微型单元中,以与对比例 1 的催化剂相同的方式测试这一催化剂。表 3 中示出了这一催化剂用于在 420°C 下使重芳烃脱烷基化的性能的分析。

[0173] 表 3

[0174]

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
总二甲苯	14.1	13.2	13.7	12.8
乙苯	0.5	0.7	0.3	1.1
PX/ 总二甲苯	24.1%	24.2%	24.1%	24.2%
PX 纯度	23.3%	23.0%	23.5%	22.3%
苯的转化率	-0.3%	-6.0%	-3.0%	-1.6%
甲苯转化率	-222.8%	-226.3%	-221.9%	-218.9%
乙基甲苯转化率	96.2%	95.3%	97.7%	92.6%
乙基二甲苯转化率	61.1%	57.2%	70.8%	53.3%
1,3,5-TMB 转化率	-11.2%	-12.0%	-14.2%	-8.3%

1, 2, 4-TMB 转化率	18.5%	16.6%	14.9%	18.8%
1, 2, 3-TMB 转化率	18.0%	17.2%	20.7%	14.8%
C9 转化率	47.6%	46.4%	46.5%	46.5%
C10 转化率	64.4%	61.5%	68.2%	59.9%
C9/C10 转化率	51.1%	49.5%	51.1%	49.3%
甲苯 +C9/C10 转化率	29.4%	27.7%	29.4%	28.0%
总 TMB	32.71	33.27	33.71	32.55
总 TeMB	2.59	2.73	2.80	2.63
总 C11+	2.59	2.73	2.88	3.04
%脱乙基化	86.6%	84.9%	90.3%	81.9%
%脱丙基化	99.3%	99.1%	99.1%	98.9%
总饱和物	0.32	0.14	0.10	0.15
轻质气体	10.7	9.2	13.7	9.6

[0175] 这些催化剂的性能分析表明,它们在重芳族原料的脱烷基化方面非常有效。采用这些催化剂的情况下,总体的脱乙基化速率从 81.9%变化到 90.3%。和总体的脱丙基化速率从 98.9%变化到 99.3%。在不希望束缚于理论的情况下,据信,所述金属的高的烯烃饱和和活性增强了总体的脱烷基化活性,因为在有机会在芳环上再烷基化之前烯烃被饱和。然而,若金属的活性太高,则可发生芳环饱和且可增加环的损失。

[0176] 对比例 8

[0177] 使用 Versal300 氧化铝,将 Si/Al₂ 比为~ 200 和晶体尺寸为~ 0.1 微米的 ZSM-12 沸石配制成 1/16”的圆柱形挤出物,以便沸石晶体与氧化铝的质量比为 1.86:1。将这一挤出物通过与 NH₄NO₃ 进行交换而转化成酸性形式,接着煅烧,然后蒸汽处理以缓和催化剂的活性。然后在固定床微型单元中,测试这一催化剂。反应器压力为 2514kPa-a,并且 H₂:HC 之比是 2:1。喂入到反应器中的原料含有 85wt% C₉+ 和 15wt% 苯 + 甲苯。表 1 中示出了原料的详细分析。初始在氢气中,在 427°C 和 350psig 下将该催化剂还原,然后,在引入原料之前,用 5mol 的 H₂S/mol 在催化剂上的铂进行硫化。设定反应器温度,以维持总体的 C₉+C₁₀ 转化率为~ 57.5±0.5wt%。总的原料流速(以 g 原料/g 催化剂/小时 (WHSV) 表示)为 3hr⁻¹。使用具有 60m DB-WAX 柱的在线 GC-FID,进行产物分析(参见表 4)。

[0178] 表 4

[0179]

运转天数 (开始)	12.0
平均 RX T(° F)	783
脱乙基化 (%)	65.4
脱丙基化 (%)	99.4
转化率 (%)	
苯	49.9
C9	60.9
C10	48.3
C9+C10	58.1
甲苯 +C9+C10	41.5
收率 (wt%)	
轻质气体 (C5-)	7.2
苯	4.3
甲苯	17.6
乙苯	2.8
二甲苯	25.8
C9 芳烃	25.3
C10 芳烃	9.5
C11+ 芳烃	5.9
TMB	17.5
TetraMB	3.3
萘	0.4
烷基萘	1.4

[0180] 对于这一催化剂来说,以维持恒定转化率所要求的温度升高量来表示的老化速率为 6.2°C / 月。如表 4 中的数据所表明的那样,单一床体系产生显著量的重质组分,特别是

C₁₁+ 芳烃。

[0181] 实施例 1

[0182] 在固定床微型单元中,在本发明公开内容的双功能床催化剂体系上,证明重芳烃与苯和甲苯发生烷基转移。顶部床为用 0.5wt% Re 浸渍过的 1/20”四叶形 50:50ZSM-5:Al₂O₃ 挤出物,其与对比例 1 所测试的催化剂相同。底部床是含有 0.1wt% Pt 的 1/16”圆柱形 65:35ZSM-12:Al₂O₃ 挤出物,与对比例 8 中所使用的一样。顶部床与底部床之比为 3:7。反应器压力为 2514kPa-a 和 H₂:HC 之比为 2:1。喂入到反应器内的原料含有 85wt% C₉+ 芳族原料和 15wt% 苯 + 甲苯。表 1 中示出了原料的详细分析。反应器温度在 412°C 到 432°C 之间变化,和重时空速 (WHSV) 在 2.8 至 4hr⁻¹ 之间变化。当开始时,催化剂床在 420°C 和 350psig 下的氢气中还原,然后在引入原料之前,用 5mol H₂S/mol 在催化剂上的铂和铈进行硫化。在引入原料之后,通过以 H₂:HC 之比为 1 运转第一个 48 小时,而使催化剂床脱边界 (de-edged)。使用具有 60m DB-WAX 柱的在线 GC-FID,进行产物分析 (参见表 5)。

[0183] 表 5

[0184]

运转天数 (开始)	10.0
平均 RX T(° F)	791
脱乙基化 (%)	72.5
脱丙基化 (%)	100.0
转化率 (%)	
苯	42.7
C9	61.1
C10	54.7
C9+C10	59.7
甲苯 +C9+C10	40.9
收率 (wt%)	
轻质气体 (C5-)	7.9
苯	4.9
甲苯	19.4
乙苯	2.3

二甲苯	28.3
C9 芳烃	25.1
C10 芳烃	8.3
C11+ 芳烃	3.0
TMB	19.0
TetraMB	3.5
萘	0.2
烷基萘	0.6

[0185] 如表 5 的数据表明,双功能床催化剂体系具有更高的总体脱烷基化速率,尽管下述事实:使用更高的空间速度。另外,重质组分,特别是 C₁₁+ 芳烃的含量下降几乎 2 倍。结果,对于这一催化剂来说,老化速率(以维持恒定转化率所要求的温度增加量表示)为 1.6°C / 月,与单一床的对比例相比显著改进。

[0186] 根据本发明的公开内容表明,与现有技术相比,使用双功能床体系用于重芳烃的烷基转移提供显著的益处。双功能床体系允许加工更重质原料和在更高的通过反应器的生产量下加工原料,从而增加生产率。另外,这种双功能床体系的低的老化速率允许更长时间的催化剂循环,和由减少的催化剂更换或催化剂再生导致的减少的停工时间导致显著的货币节约。

[0187] 当在此列出数值下限和数值上限时,考虑从任何下限到任何上限的范围。

[0188] 此处所使用的术语的含义应当采取在本领域中它们的常见含义;尤其应当参考 Handbook of Petroleum Refining Processes, 第 3 版, Robert A. Meyers, 编者, McGraw-Hill (2004)。另外,所有专利和专利申请、试验程序(例如 ASTM 方法)和此处引用的其他文献全部通过参考引入,其引入程度使得这一公开内容未与本发明不一致,和对于允许这种引入的所有权限。此外,当此处列出数值下限和数值上限时,考虑从任何下限到任何上限的范围。进一步注意到此处所使用的商品名用™符号或®符号表示,这表明可通过某些商标权保护这些名称,例如,它们可以是在各种权限下的注册商标。

[0189] 尽管具体地描述了本发明的例举实施方案,但要理解,各种其他改进方案对本领域的技术人员来说是显然的,且在没有脱离本发明的精神和范围的情况下,可容易地作出。因此,不意于将所附权利要求书的范围限制到此处列出的实施例和说明书,而是所述权利要求书应当解释为包括在于本发明的可专利的新颖性的所有特征,包括被本发明所属技术领域的技术人员视为其等价物的所有特征。