

一种生产轻质芳烃的方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2021 年 4 月 23 日递交的申请号为 202110440767.6、
5 发明名称为“一种由石脑油生产轻质芳烃的方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容经此引用并入本文。

技术领域

本申请涉及芳烃催化转化的技术领域，具体涉及一种由 C_9^+ 芳烃生
10 产轻质芳烃的方法。

背景技术

石脑油通常包含 C6-C12 的烷烃、环烷烃和芳烃组分，其主流的加工方案是通过催化重整等技术，将烷烃和环烷烃分子转化为芳烃或高
15 辛烷值汽油调和组分，同时生产高附加值的氢气。重整反应液体产物中，除了包含轻质芳烃、如 BTX 之外，还包含未转化的 C7 以下轻质烷烃和 C9 以上重芳烃。

催化重整反应过程中发生的主要反应有六元环烷烃脱氢反应，五元环烷烃脱氢异构反应，链烷烃、环烷烃和芳烃的异构化反应，链烷
20 烃脱氢环化反应，烷烃的氢解和加氢裂化反应等六大类反应。传统的催化重整反应化学遵循“将相同碳数的石脑油组分转化为相同碳数的产品”的原则，产品分布遵循化学热力学和动力学规律。因此，重整催化剂与工艺技术确定后，芳烃产率和产品分布就取决于原料组成，产物中苯、甲苯和二甲苯异构体比例以及重芳烃的比例基本不变。在现
25 有催化剂体系下，通过反应条件改变对各产物分布进行调控的空间非常有限。

由于上述主要的重整反应遵循反应物与产物碳数相同的原则（烷烃氢解和加氢裂化反应除外），因此 C9 以上重芳烃在重整生成油中的含量较高，通常可达 20 质量%以上。受到成品汽油终馏点的限制，重
30 芳烃无法全部用作汽油调和组分。虽然部分重芳烃可以通过精馏分离后作为产品销售，但市场容量有限。C6 和 C7 轻质烷烃的脱氢环化反应速率较慢，通常采用提高重整操作苛刻度的方法以提高其转化率。

然而，提高苛刻度存在反应选择性变差，加氢裂化等反应加剧导致液体收率降低，同时消耗氢气的问题。

中国专利申请 CN102795958A 公开了一种以石脑油为原料生产芳烃和乙烯的方法，包括将石脑油在压力 0.15-3.0MPa、温度 300-540℃，
5 体积空速为 $2.1-50\text{h}^{-1}$ 的临氢条件下与重整催化剂接触进行轻度催化重整反应，使石脑油中的环烷烃转化率大于 85 质量%，链烷烃转化为芳烃和 C_4^- 烃的转化率小于 30 质量%；将催化重整得到的重整生成油送入芳烃分离装置将烷烃与芳烃分离，得到富含芳烃的馏份和富含链烷烃的馏份；将富含烷烃的馏份送入蒸汽裂解装置进行裂解反应生产乙
10 烯。

中国专利申请 CN101376823A 公开了一种石脑油催化重整方法，包括将石脑油通入常规催化重整装置的反应器，重整产物经过气液分离，分离出气体组分、 C_8^- 轻组分和 C_9^+ 重组分，将 C_9^+ 重组分在芳烃轻质化催化剂的存在下进行轻质化反应。所述轻质化反应的反应温度优
15 选 420-530℃，压力 0.8-1.5MPa，液体进料体积空速优选 $1-10\text{h}^{-1}$ ，氢/烃摩尔比 0.1-10.0。所述轻质化催化剂包括活性组分铈、钾和氯，以及氧化铝载体。在该专利申请的实施例中， C_9^+ 重芳烃转化率在 56.90-69.37 质量%之间，BTX 质量收率在 43.00-54.61%之间。

中国专利申请 CN109401785A 公开了一种石脑油改质方法，包括
20 将石脑油经过第一反应区与脱氢催化剂接触并在脱氢反应条件下进行脱氢反应，使石脑油中的部分环烷烃转化为芳烃；所述脱氢反应温度优选 380-440℃，反应压力优选 0.3-0.6MPa，进料质量空速优选 $4-10\text{h}^{-1}$ ，气/油体积比优选 200-600；所述脱氢催化剂包括第一载体和负载在第一载体上的氯元素和 VIII 族金属。将第一反应区所得反应产物引入第二
25 反应区与改质催化剂接触并进行改质反应，得到的反应产物经冷却分离得到气相产物和液相产物。在该专利申请的实施例中，液体产品质量收率在 79.15-85.95%之间，液体产品中芳烃质量含量在 28.02-36.17%之间。

中国专利申请 CN110358577A 公开了一种将石脑油转化为高辛烷
30 值汽油和芳烃的方法，包括：将石脑油在 0.2-2.0MPa，350-520℃，体积空速 $1.0-5.0\text{h}^{-1}$ ，氢/烃摩尔比 0.5-20:1 的临氢条件下与重整催化剂接触进行适度重整反应，使石脑油中环烷烃转化率大于 85 质量%， C_8^+

链烷烃转化率大于 50 质量%， C_6 链烷烃转化率不大于 5 质量%；将催化重整反应得到的重整生成油进行芳烃分离，得到富含芳烃的组分和富含链烷烃的组分，将富含链烷烃的组分通过精馏切割成 C_5 - C_6 馏分和 C_7^+ 馏分；将 C_5 - C_6 馏分与异构化催化剂接触进行异构化反应，异构化反应产物与 C_7^+ 馏分混合后与芳构化催化剂接触进行芳构化反应，所述的芳构化催化剂包括 KL 沸石和负载于其上的以 KL 沸石为基准计 0.1-1.5 质量%的铂。

中国专利 CN1231559C 公开了一种采用三个催化剂区制备富芳烃产物的催化重整方法，包括使烃原料在一个工艺序列中进行催化重整，该工艺序列包括一个第一双功能催化剂重整区、一个其中含有包括铂族金属和非酸性沸石的催化剂的沸石重整区和一个最终双功能催化剂重整区。第一重整区的反应压力为 100kPa-1MPa，液时空速为 $0.2-20h^{-1}$ ，氢与 C_5^+ 的摩尔比为 0.1-10，温度为 $400-560^{\circ}C$ ；第二重整区的反应压力为 100kPa-6MPa，液时空速为 $1-40h^{-1}$ ，温度为 $260-560^{\circ}C$ ；最终重整区的反应压力为 100kPa-1MPa，液时空速为 $0.2-10h^{-1}$ ，氢与 C_5^+ 的摩尔比为 0.1-10，温度为 $400-560^{\circ}C$ 。在该专利的实施例中，通过动力学模型，模拟上述两种催化剂在四个重整反应器中的组合，所得 BTX 产率在 45.02-49.28%之间。

目前报道的重芳烃轻质化催化剂主要为 ZSM-5、HZSM-5、HY、USY、NaY、 β 沸石、MCM-41、ZSM-12、MOR、NU-87、MFI 等分子筛中的一种或几种，上述分子筛可直接使用或经过改性，使用氧化铝或其它氧化物做载体。部分催化剂添加铂、钨、铈元素或其化合物。反应原料为 C_9^+ 或者 C_{10}^+ 重芳烃，或者 C_9 重芳烃或者 C_{10} 重芳烃等更窄的馏分。

L 型分子筛(国际分子筛协会代码: LTL)是一种碱性的大孔分子筛，1965 年由 Union Carbide 公司研制开发，迄今尚未在自然界中发现等同类。自 Bernard(Proc.5th Int.Conf.on Zeolites, Wiley, New York, 1980, 68)发现 PtKL 对正己烷的芳构化具有比传统双功能催化剂高得多的活性和选择性以来，载铂的 L 分子筛作为正构烷烃脱氢环化催化剂得到广泛关注。随后，Pt/KL 分子筛催化剂用于脱氢反应和重整反应实现了工业化应用，但将此类催化剂用于重芳烃轻质化反应未见报道。

中国专利申请 CN108236964A 公开了一种含 LTL 型分子筛的双金

属催化重整催化剂，包含：由 LTL 型分子筛和粘结剂组成的催化剂载体，以及含 VIIIB 族金属、Sn 或 Re 元素的活性组分。所述 LTL 型分子筛中的阳离子被镧系金属离子部分或全部交换替代。在该专利申请的实施例中，以辽阳石化重整原料油为原料，在反应温度 500℃，压力 5 0.5MPa，体积空速 3h⁻¹，氢油体积比 800 的条件下反应 10h，所得芳烃产率在 60-72%之间，C₅⁺液体收率在 80-92%之间。

中国专利申请 CN106391098A 公开了一种石脑油重整催化剂及其制备方法，该催化剂包括载体、金属和碳。通过在 Pt/KL 重整催化剂的制备过程中添加一定量的单糖，改善金属 Pt 分散、降低了反应过程 10 中催化剂的积碳速率，从而可以改善 Pt/KL 催化剂的重整反应性能。在该专利申请的实施例中，以费托直馏石脑油为原料进行催化重整，在反应温度 500℃，压力 0.7-1.0MPa，体积空速 1.0h⁻¹，氢油摩尔比为 6 的条件下反应，所得芳烃产率在 49.97-74.33%之间，C₅⁺液体收率在 71.81-83.04%之间。

15

发明内容

本申请的目的是提供一种生产轻质芳烃的方法，该方法可以 C₉⁺芳烃或 C₉⁺链烷烃为原料，高效率地制备轻质芳烃。

一方面，本申请提供了一种由 C₉⁺芳烃生产轻质芳烃的方法，包括 20 在氢气存在下使 C₉⁺芳烃与脱烷基催化剂接触进行脱烷基反应得到轻质芳烃，所述脱烷基催化剂包括 KL 沸石和负载于其上的铂和改性金属，其中所述改性金属选自 IIA 族金属和稀土金属。

本申请的上述方法通过将包含特定改性金属的 Pt/KL 催化剂用于 C₉⁺芳烃脱烷基反应来生产轻质芳烃，具有原料转化率高，轻质芳烃收 25 率高，反应选择性好等特点。

另一方面，本申请提供了一种由包含 C₉⁺链烷烃的原料生产轻质芳烃的方法，包括如下步骤：

1) 使包含 C₉⁺链烷烃的原料在第一反应区中在氢气存在下与脱氢催化剂接触进行反应，使至少部分所述 C₉⁺链烷烃发生脱氢环化得到 30 C₉⁺芳烃，任选地对所得产物进行分离，得到包含 C₉⁺芳烃的物流，所述脱氢催化剂包括氧化铝和负载于其上的 VIII 族金属，IVA 族金属，IA 族金属和卤素；

2)使步骤1)所得的包含 C_9^+ 芳烃的物流在第二反应区中在氢气存在下与脱烷基催化剂接触,使至少部分所述 C_9^+ 芳烃发生脱烷基反应得到轻质芳烃,其中所述脱烷基催化剂包括KL沸石和负载于其上的铂和改性金属,其中所述改性金属选自IIA族金属和稀土金属。

- 5 本申请的上述方法通过将包含 C_9^+ 链烷烃的原料中的 C_9^+ 链烷烃在第一反应区中进行定向脱氢环化反应得到 C_9^+ 芳烃,然后在第二反应区进行 C_9^+ 芳烃脱烷基反应,可将 C_9^+ 链烷烃高效率地转化为轻质芳烃,如BTX,提高其利用价值。

10 附图说明

以下附图用于提供对本申请的进一步理解,并构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本申请,但并不构成对本申请的限制。其中:

图1为本申请方法的一种优选实施方式的流程示意图。

15

具体实施方式

以下结合附图对本申请的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请,并不用于限制本申请。

- 20 在本文中所披露的任何具体数值(包括数值范围的端点)都不限于该数值的精确值,而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值,例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且,对于所披露的数值范围而言,在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间,以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围,
- 25 这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明,本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义,如果术语在本文中有定义,且其定义与本领域的通常理解不同,则以本文的定义为准。

- 在本申请中,术语“ C_9^+ 链烷烃”是指具有9个以上的碳原子的直链或支链烷烃,包括但不限于正壬烷、2-甲基辛烷、2,3,5-三甲基己烷等;
- 30 术语“ C_9^+ 芳烃”是指具有9个以上的碳原子的芳烃,包括但不限于正丙基苯、间甲乙苯、1,3,5-三甲基苯等;术语“ C_7 链烷烃”是指具有7个以

下的碳原子的链烷烃，包括但不限于正己烷、2-甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷等。

在本申请中，术语“轻质芳烃”是指具有 6-8 个碳原子的芳烃，包括苯、甲苯、各种二甲苯异构体和乙苯，例如 BTX。

5 在本申请中，术语“石脑油”泛指由原油或其他含烃原料加工得到的馏程在 30-220℃ 范围内的各种轻质油品。例如，所述石脑油可以是直馏石脑油、加氢裂化重石脑油、加氢焦化汽油、乙烯裂解汽油抽余油、催化裂化汽油，也可以是其中几种的混合物。优选地，所述石脑油包含碳数为 6-12 的环烷烃、碳数为 6-12 的链烷烃和碳数为 6-12 的芳烃，
10 初馏点为 80-95℃，终馏点为 135-180℃。

在本申请中，如无相反表示，所给压力均为绝压。

本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结
15 合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

20 传统上认为，L 分子筛孔道较小，C₈ 以上芳烃在其孔道内无法生成或转化，因此 L 分子筛主要应用于 C₆-C₇ 链烷烃选择性脱氢环化反应的催化剂。然而，本申请的发明人意外地发现 C₉⁺芳烃在氢气以及包含铂和特定改性金属的基于 KL 沸石的催化剂存在下可以高效率地脱除侧链烷基，转化为轻质芳烃、如 BTX，据此得到本发明。

25 如上所述，在第一方面，本申请提供了一种由 C₉⁺芳烃生产轻质芳烃的方法，包括在氢气存在下使 C₉⁺芳烃与脱烷基催化剂接触进行脱烷基反应得到轻质芳烃，所述脱烷基催化剂包括 KL 沸石和负载于其上的铂和改性金属，其中所述改性金属选自 IIA 族金属和稀土金属。

在优选的实施方式中，所述脱烷基催化剂包括 KL 沸石和负载于其
30 上的以 KL 沸石为基准计 0.1-1.5 质量%、优选 0.3-1.2 质量%的铂，0.02-4.0 质量%、优选 0.1-3.0 质量%的所述改性金属，其中铂和改性金属的含量以金属计。进一步优选地，所述的 IIA 族金属选自钡和钙，所

述的稀土金属选自 La、Ce、Gd、Y、Sm 和 Yb 金属的一种或几种。特别优选地，所述的 KL 沸石的平均晶粒直径为 0.1-2 μm 。

所述脱烷基催化剂可以采用本领域的常规方法制备得到。在优选的实施方式中，所述脱烷基催化剂可通过包括如下步骤的方法制备：

- 5 将 KL 沸石用含铂化合物以及含 IIA 族金属和/或稀土金属的化合物的水溶液浸渍，然后干燥和焙烧。所述的含铂化合物优选为含有 Pt 阳离子的化合物，如 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ；所述含 IIA 族金属和稀土金属的化合物优选为相应金属的可溶性氢氧化物、氯化盐或硝酸盐，如 BaCl_2 。所述干燥的温度优选 90-150 $^\circ\text{C}$ ，时间优选 8-24 小时，所述焙烧的温度优选 10 300-400 $^\circ\text{C}$ ，时间优选 2-8 小时。

在优选的实施方式中，所述脱烷基反应的条件包括：温度为 350-490 $^\circ\text{C}$ 、优选 450-480 $^\circ\text{C}$ ，压力为 0.1-4.0MPa、优选 0.1-2.0MPa、更优选 0.1-0.5MPa， C_9^+ 芳烃质量空速为 1-20 h^{-1} 、优选 1-10 h^{-1} ，氢气/ C_9^+ 芳烃摩尔比为 0.5-20:1、优选 1-10: 1。

- 15 在进一步优选的实施方式中，所述脱烷基反应可以在 1 个反应器或多个（例如 2-3 个）串联的反应器、优选 1 个反应器或 2 个串联的反应器中进行，所述 C_9^+ 芳烃的质量空速为 1-20 h^{-1} 、优选 1-10 h^{-1} ，更优选 1-5 h^{-1} ，氢气/ C_9^+ 芳烃摩尔比为 0.5-20: 1、优选 1-10: 1，其中当采用多个反应器时所述质量空速为相对于所有反应器中的催化剂总量计 20 算的，而所述氢气/ C_9^+ 芳烃摩尔比为第一反应器入口处的氢气/烃摩尔比。

根据本发明第一方面的方法适用于由各种包含 C_9^+ 芳烃的原料生产轻质芳烃，例如所述原料的 C_9^+ 芳烃含量可以在 20 质量%以上、50 质量%以上、80 质量%以上，或者 90 质量%以上。

- 25 在第二方面，本申请提供了一种由包含 C_9^+ 链烷烃的原料生产轻质芳烃的方法，包括如下步骤：

- 1) 使包含 C_9^+ 链烷烃的原料在第一反应区中在氢气存在下与脱氢催化剂接触进行反应，使至少部分所述 C_9^+ 链烷烃发生脱氢环化得到 C_9^+ 芳烃，任选地对所得产物进行分离，得到包含 C_9^+ 芳烃的物流，所 30 述脱氢催化剂包括氧化铝和负载于其上的 VIII 族金属，IVA 族金属，IA 族金属和卤素；

2) 使步骤 1) 所得的包含 C_9^+ 芳烃的物流在第二反应区中在氢气存

在下与脱烷基催化剂接触，使至少部分所述 C_9^+ 芳烃发生脱烷基反应得到轻质芳烃，其中所述脱烷基催化剂包括 KL 沸石和负载于其上的铂和改性金属，其中所述改性金属选自 IIA 族金属和稀土金属。

在优选的实施方式中，步骤 1) 的反应条件包括：温度为 400-500
5 °C、优选 450-480 °C，压力为 0.1-4.0MPa、优选 0.1-2.0MPa、更优选 0.1-0.5MPa，所述包含 C_9^+ 链烷烃的原料的质量空速为 $1-50h^{-1}$ 、优选 $1-20h^{-1}$ 、更优选 $1-10h^{-1}$ ，氢气/烃摩尔比为 0.5-20:1、优选 1-10:1。

在某些优选的实施方式中，所述第一反应区包括 1 个反应器或多个
10 个（例如 2-5 个串联的反应器）、优选 1 个反应器或 2-4 个串连的反应器，第一反应区中所述包含 C_9^+ 链烷烃的原料的质量空速可为 $1-50h^{-1}$ 、优选 $1-20h^{-1}$ 、更优选 $1-10h^{-1}$ ，氢气/烃摩尔比为 0.5-20:1、优选 1-10:1，其中当采用多个反应器时所述质量空速为相对于第一反应区内所有反应器中的催化剂总量计算的，而所述氢气/烃摩尔比为第一反应器入口处的氢气/烃摩尔比。

15 根据本申请，步骤 1) 可以使原料中的 C_9^+ 链烷烃发生脱氢环化得到 C_9^+ 芳烃。同时，如果所述原料中还存在 C_6-C_8 环烷烃的话，步骤 1) 还可以使所述环烷烃发生脱氢反应定向转化为相同碳数的轻质芳烃。优选地，步骤 1) 所用的脱氢催化剂中，所述 VIII 族金属选自铂、钯和铱，所述 IVA 族金属选自锡、锆和铪，所述 IA 族金属选自钾、钠、
20 铷和铯，所述卤素选自氯、氟、溴和碘。为控制步骤 1) 内的反应，优选使用酸性较低的催化剂，以抑制原料中可能包含的 C_7 轻质烷烃的脱氢环化反应和加氢裂化反应。在优选的实施方式中，所述脱氢催化剂包含氧化铝载体和以载体为基准计 0.1-2.0 质量%的 VIII 族金属、优选铂，0.1-2.0 质量%的 IVA 族金属、优选锡，0.01-0.2 质量%的 IA 族金属、
25 优选钾和 0.3-5 质量%的卤素、优选氯，其中所述金属和卤素的含量均以元素计。

在进一步优选的实施方式中，以氧化铝载体为基准计，所述脱氢催化剂的铂含量为 0.1-1.0 质量%，锡含量为 0.1-1.0 质量%，钾含量为 0.02-0.1 质量%，氯含量为 0.5-1.5 质量%。

30 在优选的实施方式中，所述氧化铝载体的比表面积为 $120-220m^2/g$ ，更优选 $140-190m^2/g$ 。所述氧化铝载体可以为各种形状，如条形和球形，优选为球形，球形载体的直径优选 1.5-2.0 mm。所述的氧化铝优选 γ -

氧化铝。

所述脱氢催化剂可以采用本领域的常规方法制备得到。在优选的实施方式中，所述脱氢催化剂可通过如下方法制备：用含铂化合物和 IA 族金属卤化物（如氯化物）的水溶液浸渍含 IVA 族金属（如锡）的氧化铝载体，浸渍后固体经干燥、水氯活化和还原得到目标催化剂。
5 优选地，所述含铂化合物为氯铂酸。

在进一步优选的实施方式中，上述催化剂制备方法中所述浸渍的温度为 10-50℃，干燥温度为 90-150℃，干燥时间优选 8-24 小时。所述的水氯活化为将干燥后的固体在含水和 HCl 的空气中进行处理，水氯活化的温度优选 460-540℃，时间优选 2-12 小时，水/HCl 的摩尔比
10 优选 10-100: 1。所述的还原所用的还原气体优选氢气，还原温度优选 480-520℃，时间优选 2-12 小时。

根据本申请，步骤 2) 可以使步骤 1) 反应产物中的 C_9^+ 芳烃脱除侧链烷基转化为轻质芳烃。同时，如果步骤 1) 反应产物中存在 C_6 - C_8 链烷烃的话，步骤 2) 还可以使该 C_6 - C_8 链烷烃发生脱氢环化反应定向
15 转化为相同碳数的轻质芳烃。

在优选的实施方式中，步骤 2) 的反应条件包括：温度为 350-490℃、优选 450-480℃，压力为 0.1-4.0MPa、优选 0.1-2.0MPa、更优选 0.1-0.5MPa，所述包含 C_9^+ 芳烃的物流的质量空速为 $1-20h^{-1}$ 、优选
20 $1-10h^{-1}$ ，氢气/烃摩尔比为 0.5-20: 1、优选 1-10: 1。

在进一步优选的实施方式中，所述第二反应区包括 1 个反应器或多个（例如 2-3 个）串联的反应器、优选 1 个反应器或 2 个串连的反应器，第二反应区中所述包含 C_9^+ 芳烃的物流的质量空速可为 $1-20h^{-1}$ 、优选 $1-10h^{-1}$ ，更优选 $1-5h^{-1}$ ，氢气/烃摩尔比为 0.5-20: 1、优选 1-10: 1，
25 其中当采用多个反应器时所述质量空速为相对于第二反应区内所有反应器中的催化剂总量计算的，而所述氢气/烃摩尔比为第一反应器入口处的氢气/烃摩尔比。

在优选的实施方式，步骤 2) 所用的脱烷基催化剂的各项特征如上文第一方面中所述，在此不再赘述。

30 在优选的实施方式中，步骤 1) 所用的脱氢催化剂与步骤 2) 所用的脱烷基催化剂的质量比为 1: (0.25-5)、优选为 1: (1.2-3)。

在本申请的方法中，上述步骤 1) 和步骤 2) 的反应中烃类转化为

芳烃的反应为吸热反应，为了维持反应所需的温度，优选在第一和第二反应区之间，以及相应反应区内设置的串连反应器之间设置中间加热炉。适用于本申请方法的步骤 1) 和步骤 2) 的反应器可以是固定床反应器，也可以是移动床反应器，优选固定床反应器。

- 5 在本申请方法的某些优选的实施方式中，步骤 1) 所用的包含 C_9^+ 链烷烃的原料为石脑油，例如可以选自直馏石脑油、加氢裂化重石脑油、加氢焦化汽油、乙烯裂解汽油抽余油、催化裂化汽油，或者它们的任意混合物。在进一步优选的实施方式中，所述石脑油包含碳数为 6-12 的环烷烃、碳数为 6-12 的链烷烃和碳数为 6-12 的芳烃，初馏点为 10 80-95℃，终馏点为 135-180℃。由于精馏分离精度所限，所述石脑油还可能包含少量 C_5 烃类，比例通常不超过 0.5 质量%。为了使反应产物的终馏点满足汽油调和的要求，所述石脑油中碳数高于 C_{11} 的烃类 (C_{11}^+) 通常不超过 1 质量%。

- 在此类优选实施方式中，将石脑油通入第一反应区，在步骤 1) 中 15 控制反应条件进行适度脱氢转化反应，使其中的环烷烃发生脱氢反应生成同碳数的芳烃， C_9^+ 链烷烃发生脱氢环化反应，也转化为相同碳数的芳烃，同时使尽量少的 C_7^- 链烷烃发生脱氢环化或裂化反应；随后，将第一反应区的反应产物不经分离直接通入第二反应区，在步骤 2) 中使该反应产物中的 C_9^+ 芳烃脱除侧链烷基，转化为轻质芳烃、如 BTX， 20 同时使其中未反应的 C_6-C_8 链烷烃发生脱氢环化反应生成相应碳数的芳烃。此类优选实施方式的方法通过定向反应，可使石脑油中的链烷烃更多地转化为芳烃，并使 C_9^+ 芳烃发生脱烷基反应生成轻质芳烃、如 BTX，从而提高轻质芳烃收率。

- 在此类优选实施方式中，步骤 1) 主要进行石脑油的脱氢转化反应， 25 在脱氢转化反应过程中使石脑油中易发生反应的环烷烃进行脱氢反应生成芳烃，并控制链烷烃的转化，使较易反应的 C_9^+ 链烷烃发生脱氢环化反应， C_7^- 链烷烃尽量不转化。在步骤 1) 的脱氢转化反应过程中控制了 C_7^- 链烷烃的转化，还可控制轻烃的裂解反应，从而保持 C_6-C_8 链烷烃的含量，也能使最终反应产物中的轻质芳烃含量增加。

- 30 在某些进一步优选的实施方式中，所述石脑油进入第一反应区之前，先经过加氢精制处理，以除去其中的砷、铅、铜、硫、氮等杂质，在经过加氢处理后，所述石脑油通常不含烯烃。

在某些进一步优选的实施方式中，在步骤 1) 中控制石脑油中环烷烃的转化率不小于 90 质量%， C_9^+ 链烷烃的转化率为 70-95 质量%。优选地，所述控制可以通过选择合适的反应条件、如调节反应温度或石脑油进料质量空速等，或通过改变脱氢催化剂中 IA 族金属、如钾的含量，以调整脱氢催化剂的反应选择性等方式来实现。

在更进一步优选的实施方式中，在步骤 1) 中控制石脑油中环烷烃的转化率不小于 90 质量%，其中 C_7 和 C_8 环烷烃两者的转化率均不小于 95 质量%， C_6 环烷烃的转化率不小于 70 质量%。优选地，所述控制可以通过选择合适的反应温度或合适的石脑油进料空速等方式来实现。

在更进一步优选的实施方式中，在步骤 1) 中控制石脑油中链烷烃的转化率不大于 60 质量%，其中 C_6 链烷烃的转化率不大于 18 质量%， C_7 链烷烃的转化率不大于 30 质量%， C_8 链烷烃的转化率不大于 70 质量%， C_9^+ 链烷烃的转化率为 70-95 质量%。优选地，所述控制可以通过改变脱氢催化剂中 IA 族金属、如钾的含量，以调整脱氢环化反应选择性等方式来实现。

下面结合附图对本申请的优选实施方式做进一步说明。

图 1 为本申请方法的一种优选实施方式的流程示意图。如图 1 所示，经预加氢精制的石脑油经管线 101 与经循环氢气压缩机增压并由管线 102 进入的氢气混合，然后进入进料换热器 103，与来自管线 112 的第二反应区的反应产物换热后由管线 104 进入进料加热炉 105；经加热后由管线 106 进入第一反应区 107，在脱氢催化剂的作用下，使石脑油中的环烷烃脱氢转化为芳烃， C_9^+ 链烷烃脱氢环化生成 C_9^+ 芳烃。第一反应区 107 流出的反应产物由管线 108 进入中间加热炉 109，经加热后由管线 100 进入第二反应区 111，在脱烷基催化剂的作用下， C_9^+ 芳烃脱侧链烷基生成轻质芳烃（如 BTX）， C_6 - C_8 链烷烃经脱氢环化反应生成轻质芳烃。从第二反应区流出的反应产物由管线 112 进入进料换热器 103，与石脑油换热冷却后经管线 113 进入气液分离器 114 进行气液分离。分离所得的液相由管线 117 排出，去产物再接触及分离部分，可得到轻质芳烃产品；分离所得的气相分为两部分，一部分经管线 115 去循环氢气压缩机入口，经增压后经管线 102 与管线 101 中的石脑油原料混合，另一部分由管线 116 排出，经增压机升压后进入再接触罐

(图中未示出), 与来自管线 117 的液相混合冷却, 进行气液再次平衡闪蒸分离, 将气相中的大部分烃类冷凝至液相后, 气相作为氢气产品排出装置。

为简化流程标注, 本申请方法的上述优选实施方式中所用的其它
5 设备如石脑油进料泵、反应产物空气冷却器、气液分离器底泵等在图 1 中均未示出。

在某些优选实施方式中, 本申请提供了如下的技术方案:

1、一种由石脑油生产轻质芳烃的方法, 包括如下步骤:

(1) 将石脑油通入第一反应区, 与脱氢催化剂接触进行脱氢转化
10 反应, 使石脑油中环烷烃的转化率不小于 90 质量%, C_9^+ 链烷烃的转化率为 70-95 质量%,

(2) 将第一反应区的反应产物通入第二反应区, 与脱烷基催化剂接触, 使其中的 C_9^+ 芳烃发生脱烷基反应, C_6 - C_8 的链烷烃脱氢环化转化为轻质芳烃。

15 2、按照项目 1 所述的方法, 其特征在于步骤 (1) 中, 石脑油中环烷烃发生脱氢反应的转化率不小于 90 质量%, 其中 C_7 和 C_8 环烷烃两者发生脱氢反应的转化率均不小于 95 质量%, C_6 环烷烃发生脱氢反应的转化率不小于 70 质量%。

3、按照项目 1 所述的方法, 其特征在于步骤 (1) 中, 链烷烃发生脱氢环化反应的转化率不大于 60 质量%, 其中 C_6 链烷烃的转化率不大于 18 质量%, C_7 链烷烃的转化率不大于 30 质量%, C_8 链烷烃的转化率不大于 70 质量%。

4、按照项目 1 所述的方法, 其特征在于步骤 (1) 所述的脱氢催化剂包括氧化铝载体和以载体为基准计的含量为 0.1-2.0 质量%的铂,
25 0.1-2.0 质量%的锡, 0.01-0.2 质量%的 IA 族金属和 0.3-5 质量%的氯。

5、按照项目 4 所述的方法, 其特征在于所述的氧化铝为 γ -氧化铝, 所述的 IA 族金属为钾。

6、按照项目 1 所述的方法, 其特征在于步骤 (1) 所述脱氢转化反应的温度为 400-500 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 0.1-4.0MPa。

30 7、按照项目 1 或 6 所述的方法, 其特征在于步骤 (1) 所述的脱氢转化反应区包括 1-5 个串连的反应器, 石脑油进入脱氢转化反应区的质量空速为 1-50 h^{-1} , 脱氢转化反应区的氢气/烃摩尔比为 0.5-20: 1。

8、按照项目 1 所述的方法，其特征在于步骤（2）所述的脱烷基催化剂包括 KL 沸石和负载于其上的以 KL 沸石为基准计算的含量为 0.1-1.5 质量%的铂，0.02-4.0 质量%的 IIA 族金属。

9、按照项目 8 所述的方法，其特征在于所述的 IIA 族金属为钡或
5 钙。

10、按照项目 1 所述的方法，其特征在于步骤（2）所述的第二反应区的温度为 350-490℃、压力为 0.1-4.0MPa。

11、按照项目 1 或 10 所述的方法，其特征在于步骤（2）所述的第二反应区包括 1-3 个串连的反应器，第一反应区的反应产物进入第二
10 反应区的质量空速为 1-20h⁻¹，第二反应区的氢气/烃摩尔比为 0.5-20:1。

12、按照项目 1 所述的方法，其特征在于所述脱氢催化剂与脱烷基催化剂的质量比为 1: (0.25-5)。

实施例

15 下面将通过实施例来进一步说明本申请，但是本申请并不因此而受到任何限制。

催化剂制备实施例

实施例 I-1

20 本实施例说明了本申请所用的脱氢催化剂的制备。

（1）制备锡均匀分布的含锡 γ -Al₂O₃ 小球

取 100 克氢氧化铝粉（Sasol 德国公司生产，牌号 SB，氧化铝含量为 72 质量%）和适量去离子水搅拌浆化，得到液/固质量比为 2.0 的浆化液。向浆化液中加入 7.5 毫升体积比为 1: 1 的稀硝酸，30 克尿素和
25 预定量的 SnCl₂ 的盐酸溶液，使溶液中 Sn 的含量相对于基氧化铝为 0.30 质量%，搅拌 1 小时，加入 30 克煤油和 3 克脂肪醇聚氧乙烯醚搅拌 1 小时，在油氨柱内滴球成型。湿球在氨水中固化 1 小时，然后过滤，用去离子水冲洗 2-3 次，60℃干燥 6 小时，120℃干燥 10 小时，于 680℃空气中焙烧 4 小时，焙烧气氛中水的含量为 15 体积%，得含 Sn 的
30 γ -Al₂O₃ 小球载体，其平均直径为 1.62mm，BET 法测定的比表面积为 165m²/g。

（2）制备目标催化剂

取 0.5882 克氯铂酸、0.1526 克氯化钾，5.40 克浓度为 37 质量%的盐酸和 175 克的去离子水配制成溶液，其中 HCl 的含量相对于干基氧化铝载体为 2.0 质量%。以配制的溶液为浸渍液于 25℃浸渍步骤（1）制备的含 Sn 的 γ - Al_2O_3 小球载体 4 小时，浸渍的液/固比为 1.8mL/g。
5 浸渍后用旋转蒸发器将浸渍体系蒸干，所得固体于 120℃干燥 12 小时，在 510℃水氯活化 4 小时，水氯活化所用空气中水与 HCl 的摩尔比为 40: 1，然后于 500℃用氢气还原 4 小时，得脱氢催化剂 A。

催化剂 A 以氧化铝载体为基准计算的组分含量为：0.27 质量%的 Pt，0.30 质量%的 Sn，0.08 质量%的 K，1.0 质量%的 Cl，各元素含量
10 均采用 X 射线荧光分析方法测定。

实施例 I-2

本实施例说明了本申请所用的 Pt-Ba/KL 脱烷基催化剂的制备。

（1）制备合成 KL 沸石所用的导向剂

15 将 12.08g 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ （中国铝业股份有限公司生产，牌号 H-WF-10，下同）加入 264.12ml 含 77.57gKOH（纯度 85.7 质量%，下同）的溶液中，加热溶解得到铝溶胶。搅拌下将铝溶胶加入已预热至 50℃的 435.6g 硅溶胶中（含 30 质量% SiO_2 ，pH 值为 9，下同），搅拌 0.5 小时形成白色凝胶，将白色凝胶于 30℃陈化 72 小时得到半透明溶胶，为目标导向剂，其中各组分的摩尔比为 $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 7.9 : 1 : 29 : 430$ 。
20

（2）制备 KL 沸石载体

将 107g 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加入 1100mL 含 210gKOH 的溶液中，加热溶解得到铝溶胶。搅拌下将制得的铝溶胶与步骤（1）制备的导向剂一起加入含 1200mL 硅溶胶的反应釜中，加入的导向剂中所含的 Al_2O_3 与不含导向剂的物料中所含的 Al_2O_3 的摩尔比为 5: 95，搅拌 0.5 小时形成白色反应混合物凝胶，其中各组分的摩尔比为 $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 2.68 : 1 : 10 : 178$ 。
25

将上述白色凝胶在搅拌下升温至 150℃，停止搅拌，静态晶化 72
30 小时，将晶化产物迅速冷却至 40℃，经离心分离，取出上部液体，再将固体物用去离子水洗涤至液相 pH 值为 9-10，所得固体于 120℃干燥 10 小时，得 KL 沸石，其中各组分的摩尔比为 $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1.2 :$

1: 5.6, 平均晶粒直径为 0.3-1.2 μm 。

(3) 制备 Pt-Ba/KL 催化剂

取 1.54g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 1.52g BaCl_2 溶于 150g 去离子水中, 充分搅拌均匀, 得到浸渍溶液。向 100g 步骤 (2) 制备的 KL 沸石载体中加入
5 上述浸渍溶液, 浸渍 6h 后旋转蒸干, 所得固体于 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 350 $^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 4 小时, 制成 Pt-Ba/KL 沸石, 记为催化剂 B。催化剂 B 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 1.0 质量%、Ba 含量为 1.0 质量%。

实施例 I-3

10 本实施例说明了本申请所用的 Pt-Ca/KL 脱烷基催化剂的制备。

取 1.54g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 2.78g CaCl_2 溶于 150g 去离子水中, 充分搅拌均匀, 得到浸渍溶液。向 100g 实施例 I-2 制备的 KL 沸石载体中加入上述浸渍溶液, 浸渍 6h 后旋转蒸干, 所得固体于 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 350 $^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 4 小时, 制成 Pt-Ca/KL 沸石, 记为催化剂 B1。催化
15 剂 B1 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 1.0 质量%、Ca 含量为 1.0 质量%。

实施例 I-4

本实施例说明了本申请所用的 Pt-La/KL 脱烷基催化剂的制备。

20 取 1.54g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 1.77g LaCl_3 溶于 150g 去离子水中, 充分搅拌均匀, 得到浸渍溶液。向 100g 实施例 I-2 制备的 KL 沸石载体中加入上述浸渍溶液, 浸渍 6h 后旋转蒸干, 所得固体于 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 350 $^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 4 小时, 制成 Pt-La/KL 沸石, 记为催化剂 B2。催化剂 B2 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 1.0 质量%、La 含量为 1.0 质
25 量%。

实施例 I-5

本实施例说明了本申请所用的 Pt-Ce/KL 脱烷基催化剂的制备。

30 取 1.54g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 1.76g CeCl_3 溶于 150g 去离子水中, 充分搅拌均匀, 得到浸渍溶液。向 100g 实施例 I-2 制备的 KL 沸石载体中加入上述浸渍溶液, 浸渍 6h 后旋转蒸干, 所得固体于 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 350 $^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 4 小时, 制成 Pt-Ce/KL 沸石, 记为催化剂 B3。催化

剂 B3 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 1.0 质量%、Ce 含量为 1.0 质量%。

实施例 I-6

5 本实施例说明了本申请所用的 Pt-Yb/KL 脱烷基催化剂的制备。

取 1.54g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 1.62g YbCl_3 溶于 150g 去离子水中，充分搅拌均匀，得到浸渍溶液。向 100g 实施例 I-2 制备的 KL 沸石载体中加入上述浸渍溶液，浸渍 6h 后旋转蒸干，所得固体于 120℃干燥 12 小时，350℃空气中焙烧 4 小时，制成 Pt-Yb/KL 沸石，记为催化剂 B4。催化
10 剂 B4 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 1.0 质量%、Yb 含量为 1.0 质量%。

实施例 I-7

本实施例说明了本申请所用的另一 Pt-Ba/KL 脱烷基催化剂的制
15 备。

取 1.26g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 1.52g BaCl_2 溶于 150g 去离子水中，充分搅拌均匀，得到浸渍溶液。向 100g 实施例 I-2 制备的 KL 沸石载体中加入上述浸渍溶液，浸渍 6h 后旋转蒸干，所得固体于 120℃干燥 12 小时，350℃空气中焙烧 4 小时，制成 Pt-Ba/KL 沸石，记为催化剂 B5。催化
20 剂 B5 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 0.82 质量%、Ba 含量为 1.0 质量%。

实施例 I-8

本实施例说明了本申请所用的另一 Pt-Ba/KL 脱烷基催化剂的制
25 备。

取 0.62g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 0.30g BaCl_2 溶于 150g 去离子水中，充分搅拌均匀，得到浸渍溶液。向 100g 实施例 I-2 制备的 KL 沸石载体中加入上述浸渍溶液，浸渍 6h 后旋转蒸干，所得固体于 120℃干燥 12 小时，350℃空气中焙烧 4 小时，制成 Pt-Ba/KL 沸石，记为催化剂 B6。催化
30 剂 B6 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 0.4 质量%、Ba 含量为 0.2 质量%。

对比例 I-1

本对比例说明了非本申请所用的 Pt/KL 沸石催化剂的制备。

取 90g 实施例 I-2 步骤 (2) 合成的 KL 沸石粉末, 与 10 克无定型二氧化硅粉均匀混合, 加入适量氢氧化钠水溶液混捏, 使其湿含量为 40 质量%, 然后在挤条机上挤压成型, 经 400℃ 焙烧后得到成型 KL 沸石载体。

取 1.14g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 溶于 150g 去离子水中, 充分搅拌均匀, 得到浸渍溶液。向上述成型 KL 沸石载体中加入上述浸渍溶液, 浸渍 6h 后旋转蒸干, 所得固体于 120℃ 干燥 12 小时, 350℃ 空气中焙烧 4 小时, 制成 Pt/KL 沸石, 记为催化剂 R。催化剂 R 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 0.82 质量%。

对比例 I-2

本对比例说明了非本申请所用的 Pt/KL 沸石催化剂的制备。

按实施例 I-2 制备 Pt/KL 沸石催化剂, 不同之处在于步骤 (3) 所用的浸渍溶液中不含 BaCl_2 , 所得 Pt/KL 沸石记为催化剂 R1。催化剂 R1 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 1.0 质量%。

对比例 I-3

本对比例说明了非本申请所用的 Pt/KL 沸石催化剂的制备。

按实施例 I-8 制备 Pt/KL 沸石催化剂, 不同之处在于所用的浸渍溶液中不含 BaCl_2 , 所得 Pt/KL 沸石记为催化剂 R2。催化剂 R2 中以 KL 沸石为基准计的 Pt 含量为 0.4 质量%。

应用实施例

实施例 II-1

本实施例说明了根据本申请第一方面的方法的应用。

取 30g 实施例 I-2 制备的催化剂 B 装入固定床反应器中, 以 C_9^+ 芳烃为原料进行脱烷基反应。所用 C_9^+ 芳烃由常规重整产物精馏得到, 其性质及组成见表 II-1 和表 II-2。本实施例所用的反应温度、压力、质量空速和氢气/烃摩尔比, 以及反应结果见表 II-3。

表 II-1 实施例中所用 C₉⁺芳烃的性质

项目	初馏点	10 体积%	50 体积%	90 体积%	终馏点
馏出温度, °C	149.8	161.9	167.5	179.9	202.3

表 II-2 实施例中所用 C₉⁺芳烃的组成

烃碳数	烷烃, 质量%	环烷烃, 质量%	芳烃, 质量%
C ₇	0.02	0.01	0.06
C ₈	0.01	0.01	0.58
C ₉	0.00	0.00	76.09
C ₁₀	0.00	0.00	21.46
C ₁₁ ⁺	0.00	0.00	1.76
合计	0.03	0.02	99.95

5 实施例 II-2

参照实施例 II-1 进行试验, 不同之处在于反应器中装填实施例 I-3 制备的催化剂 B1, 反应条件和结果见表 II-3。

实施例 II-3

10 参照实施例 II-1 进行试验, 不同之处在于反应器中装填实施例 I-4 制备的催化剂 B2, 反应条件和结果见表 II-3。

实施例 II-4

15 参照实施例 II-1 进行试验, 不同之处在于反应器中装填实施例 I-8 制备的催化剂 B6, 反应条件和结果见表 II-3。

对比例 II-1

本对比例说明了采用非本申请所用的 KL 沸石催化剂的结果。

20 参照实施例 II-1 进行试验, 不同之处在于反应器中装填对比例 I-2 制备的催化剂 R1, 反应条件和结果见表 II-3。

对比例 II-2

本对比例说明了采用非本申请所用的 KL 沸石催化剂的结果。

参照实施例 II-1 进行试验，不同之处在于反应器中装填对比例 I-3 制备的催化剂 R2，反应条件和结果见表 II-3。

5 表 II-3 实施例 II-1 至 II-4 和对比例 II-1 至 II-2 的反应条件和结果

项目	实施例 II-1	实施例 II-2	实施例 II-3	对比例 II-1	实施例 II-4	对比例 II-2
反应温度，℃	470	470	470	470	470	470
脱烷基催化剂	B	B1	B2	R1	B6	R2
原料质量空速，h ⁻¹	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
氢气/C ₉ ⁺ 芳烃摩尔比	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1
反应压力，MPa	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
原料转化率，质量%	89.43	88.58	86.74	83.68	80.85	78.94
轻质芳烃收率，质量%	71.05	69.24	67.85	63.27	61.06	59.19
轻质芳烃产物选择性，质量%	79.45	78.17	78.22	75.61	75.52	74.98

由表 II-3 的结果可知，在 Pt 含量相同的情况下，以 C₉⁺芳烃为原料通过本申请的方法进行脱烷基反应，采用催化剂 B、B1 和 B2 的实施例 II-1 至 II-3 相比对比例 II-1 均表现出较高的原料转化率和轻质芳
 10 烃收率以及选择性，实现了 C₉⁺芳烃尽可能多地转化为轻质芳烃的目的；而采用催化剂 B6 的实施例 II-4 相比对比例 II-2 同样表现出提高的原料转化率、轻质芳烃收率和选择性。

实施例 III-1 至 III-3

15 本实施例说明了根据本申请第二方面的方法的步骤 1) 的应用。

取 15g 实施例 I-1 制备的催化剂 A，装入小型固定床反应器中，在不同的反应条件下进行石脑油脱氢转化反应。所用石脑油的性质及组成见表 III-1 和表 III-2，各实施例的反应条件和结果见表 III-3。

表 III-1 实施例中所用石脑油的性质

项目	初馏点	10 体积%	50 体积%	90 体积%	终馏点
馏出温度, °C	84	106	121	153	170

表 III-2 实施例中所用石脑油的组成

烃碳数	烷烃, 质量%	环烷烃, 质量%	芳烃, 质量%
C ₅	0.15	0.03	-
C ₆	3.43	3.17	0.38
C ₇	9.34	10.46	2.76
C ₈	15.92	13.95	6.51
C ₉	10.83	11.37	2.92
C ₁₀	6.40	1.84	0.16
C ₁₁ ⁺	0.38	0	0
合计	46.45	40.82	12.73

5 对比例 III-1

本对比例说明了现有连续重整技术的结果。

在小型固定床反应器中装填 15g 重整催化剂 C(湖南建长石化有限公司生产, 牌号 RC011)。将具有表 III-1 和表 III-2 所述性质及组成的石脑油通入所述反应器中进行催化重整反应。所述重整催化剂 C 的载体为 γ -Al₂O₃ 小球, 其中以载体为基准计算的 Pt 含量为 0.28 质量%、Sn 含量为 0.31 质量%、氯含量为 1.10 质量%。该对比例所用的反应温度、压力、质量空速和氢气/烃摩尔比, 以及反应结果见表 III-3 和表 III-4。

表 III-3 实施例 III-1 至 III-3 和对比例 III-1 的反应条件和结果

项目	实施例 III-1	实施例 III-2	实施例 III-3	对比例 III-1
反应温度, °C	460	470	500	520
反应压力, MPa	0.45	0.45	0.45	0.45
质量空速, h ⁻¹	2.6	2.6	10.4	2.6
氢气/烃摩尔比	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1
C ₆ 环烷烃转化率, 质量%	74.85	79.73	87.17	94.83
C ₇ 环烷烃转化率, 质量%	96.92	97.58	98.67	98.86
C ₈ 环烷烃转化率, 质量%	96.61	96.97	97.68	99.58
C ₉ ⁺ 环烷烃转化率, 质量%	90.11	92.88	96.88	99.27
环烷烃总转化率, 质量%	91.95	93.72	96.05	98.09
C ₆ 链烷烃转化率, 质量%	12.47	12.80	16.99	36.47
C ₇ 链烷烃转化率, 质量%	17.13	23.00	27.73	70.87
C ₈ 链烷烃转化率, 质量%	43.91	53.03	67.56	94.97
C ₉ ⁺ 链烷烃转化率, 质量%	71.86	79.60	90.57	99.38
链烷烃总转化率, 质量%	42.82	47.83	57.53	76.54
液体收率, 质量%	91.00	90.33	88.64	84.46
总芳烃收率, 质量%	59.92	63.45	66.67	70.68
轻质芳烃收率, 质量%	38.86	41.43	43.18	51.96
C ₉ ⁺ 芳烃收率, 质量%	21.06	22.02	23.49	18.72

由表 III-3 的结果可知, 石脑油经过本申请方法步骤 1) 的脱氢转化反应之后, 产物中环烷烃总转化率大于 90 质量%, C₉⁺链烷烃转化率大于 70 质量%, 并且小于 95 质量%, C₇-链烷烃转化率均小于 28 质量%, 说明石脑油中的环烷烃基本发生了脱氢反应、C₉⁺链烷烃发生脱氢环化反应, 定向转化为相同碳数的芳烃, 同时避免了 C₇-链烷烃发生脱氢环化或裂化反应。

10 实施例 III-4 至 III-7

本实施例说明了根据本申请第二方面的方法的应用。

按图 1 所示的流程, 以具有表 III-1 和表 III-2 所述性质及组成的石

脑油为原料进行反应。

取 15g 实施例 I-1 制备的催化剂 A 装入第一反应区 107 所用的固定床反应器 a 中，30g 实施例 I-2 制备的催化剂 B 装入第二反应区 111 所用的固定床反应器 b 中，将石脑油通入固定床反应器 a 中进行脱氢转化反应，其产物通入固定床反应器 b 中进行反应。各实施例的反应条件和结果见表 III-4。

实施例 III-8

本实施例说明了将本申请第一方面的方法应用于处理石脑油的结果。

在小型固定床反应器中装填 30g 实施例 I-2 制备的催化剂 B，将具有表 III-1 和表 III-2 所述性质及组成的石脑油通入所述反应器中进行反应，反应条件及结果见表 III-4。

表 III-4 实施例 III-4 至 III-8 和对比例 III-1 的反应结果

项目	实施例 III-4	实施例 III-5	实施例 III-6	实施例 III-7	对比例 III-1	实施例 III-8
第一反应区反应温度，℃	470	470	460	500	520	-
第二反应区反应温度，℃	450	470	470	470	-	470
第一反应区进料质量空速，h ⁻¹	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	-
第二反应区进料质量空速，h ⁻¹	1.3	1.3	1.3	1.3	-	1.3
第一反应区入口氢气/烃摩尔比	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1
反应压力，MPa	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
液体收率，质量%	79.38	75.12	78.77	73.17	84.46	78.92
总芳烃收率，质量%	72.14	71.54	70.99	70.62	70.68	70.87
轻质芳烃收率，质量%	63.45	66.12	64.77	65.58	51.96	62.76
C ₉ ⁺ 芳烃收率，质量%	8.69	5.42	6.22	5.04	18.72	8.11
气体收率，质量%	20.62	24.88	21.23	26.83	15.54	21.08
气体中氢气含量，质量%	19.56	14.75	18.42	14.06	24.11	16.18
气体中甲烷含量，质量%	20.52	37.70	30.29	32.49	7.87	39.08
气体中 C ₂ -C ₅ 烃类含量，质量%	59.92	47.55	51.29	53.45	68.02	44.74

由表 III-4 的结果可知，与对比例 III-1 的现有连续重整技术相比，根据本申请第二方面的方法中石脑油经过在第一反应区和第二反应区两个串连的反应区中的转化反应，轻质芳烃收率大幅提高， C_9^+ 芳烃收率大幅降低，实现了由石脑油尽可能多地生产轻质芳烃的目标，并且所得气体中仍含有较多的氢气。

同时，与对比例 III-1 的现有连续重整技术相比，采用根据本申请第一方面的方法的实施例 III-8 的轻质芳烃收率大幅提高， C_9^+ 芳烃收率大幅降低，同样可以实现由石脑油尽可能多地生产轻质芳烃的目标，并且所得气体中仍含有较多的氢气。而比较实施例 III-5 至 III-7 的结果与实施例 III-8 的结果可知，在脱烷基反应步骤 2) 之前设置脱氢反应步骤 1) 可以进一步提高轻质芳烃收率和降低 C_9^+ 芳烃收率。

此外，由表 III-3 和表 III-4 的结果对比可知，在脱氢反应步骤 1) 之后设置脱烷基反应步骤 2)，可以大幅提高轻质芳烃收率，以及大幅降低 C_9^+ 芳烃收率。

实施例 III-9

本实施例说明了根据本申请第二方面的方法的应用。

按图 1 所示的流程，以具有表 III-1 和表 III-2 所述性质及组成的石脑油为原料进行反应。

取 15g 实施例 I-1 制备的催化剂 A 装入第一反应区 107 所用的固定床反应器 a 中，30g 实施例 I-3 制备的催化剂 B1 装入第二反应区 111 所用的固定床反应器 b 中，将石脑油通入固定床反应器 a 中按照实施例 III-4 的反应条件进行脱氢转化反应，其产物通入固定床反应器 b 中进行反应。该实施例的反应条件和结果见表 III-5。

实施例 III-10

参照实施例 III-9 进行试验，不同之处在于反应器 b 中装填实施例 I-4 制备的催化剂 B2。该实施例的反应条件和结果见表 III-5。

实施例 III-11

参照实施例 III-9 进行试验，不同之处在于反应器 b 中装填实施例

I-5 制备的催化剂 B3。该实施例的反应条件和结果见表 III-5。

实施例 III-12

参照实施例 III-9 进行试验，不同之处在于反应器 b 中装填实施例 I-6 制备的催化剂 B4。该实施例的反应条件和结果见表 III-5。

实施例 III-13

参照实施例 III-9 进行试验，不同之处在于反应器 b 中装填实施例 I-7 制备的催化剂 B5。该实施例的反应条件和结果见表 III-5。

10

对比例 III-2

本对比例说明了采用非本申请所用的 KL 沸石催化剂的结果。

参照实施例 III-9 进行试验，不同之处在于反应器 b 中装填对比例 I-1 制备的催化剂 R。该对比例的反应条件和结果见表 III-5。

15

表 III-5 实施例 III-9 至 III-13 和对比例 III-2 的反应条件和结果

项目	实施例 III-9	实施例 III-10	实施例 III-11	实施例 III-12	实施例 III-13	对比例 III-2
第一反应区反应温度，℃	470	470	470	470	470	470
脱氢催化剂	A	A	A	A	A	A
第二反应区反应温度，℃	470	470	470	470	470	470
脱烷基催化剂	B1	B2	B3	B4	B5	R
第一反应区进料质量空速，h ⁻¹	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
第二反应区进料质量空速，h ⁻¹	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
第一反应区入口氢气/烃摩尔比	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1	6: 1
反应压力，MPa	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
液体收率，质量%	75.68	76.25	76.57	76.73	78.61	80.14
总芳烃收率，质量%	71.46	70.88	70.65	70.59	68.72	67.43
轻质芳烃收率，质量%	65.94	65.23	65.31	65.18	61.79	57.96
C ₉ ⁺ 芳烃收率，质量%	5.52	5.65	5.34	5.41	6.93	9.47
气体收率，质量%	24.32	23.75	23.43	23.27	21.39	19.86

比较表 III-5 和表 III-4 的结果可知，实施例 III-9 至 III-13 的轻质芳烃收率均明显高于对比例 III-1 所述的现有连续重整技术，因此实现了由石脑油尽可能多地生产轻质芳烃的目标。与实施例 III-5 相比，实施例 III-9 至 III-12 将脱烷基催化剂中的 Ba（催化剂 B）替换为 Ca、La、Ce、Yb（对应催化剂 B1、B2、B3、B4），产物中轻质芳烃收率和总芳烃收率基本相当；实施例 III-13 中将脱烷基催化剂中的 Pt 含量由 1.0 质量%（催化剂 B）调整为 0.82 质量%（催化剂 B5），轻质芳烃收率和总芳烃收率有所降低，不过依然高于采用 Pt 含量为 0.82 质量%但未添加改性金属、且使用二氧化硅粘结成型的 KL 沸石催化剂（催化剂 R）的对比例 III-2。

以上详细描述了本申请的优选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本申请的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本申请的思想，其同样应当视为本申请所公开的内容。

权 利 要 求

1、一种由 C_9^+ 芳烃生产轻质芳烃的方法，包括在氢气存在下使 C_9^+ 芳烃与脱烷基催化剂接触进行脱烷基反应得到轻质芳烃，所述脱烷基
5 催化剂包括 KL 沸石和负载于其上的铂和改性金属，其中所述改性金属选自 IIA 族金属和稀土金属。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述脱烷基催化剂包括 KL 沸石和以 KL 沸石为基准计 0.1-1.5 质量%、优选 0.3-1.2 质量%的铂和 0.02-4.0 质量%、优选 0.1-3.0 质量%的所述改性金属。

10 3、根据在先权利要求中任一项所述的方法，其中所述脱烷基催化剂具有以下特征中的一个或多个：

所述 IIA 族金属选自钡和钙；

所述稀土金属选自 La、Ce、Gd、Y、Sm 和 Yb；和/或

所述 KL 沸石的平均晶粒直径为 0.1-2 μm 。

15 4、根据在先权利要求中任一项所述的方法，其中所述脱烷基反应的条件包括：温度为 350-490 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 450-480 $^{\circ}\text{C}$ ，压力为 0.1-4.0MPa、优选 0.1-2.0MPa，更优选 0.1-0.5MPa， C_9^+ 芳烃质量空速为 1-20 h^{-1} 、优选 1-10 h^{-1} ，氢气/ C_9^+ 芳烃摩尔比为 0.5-20:1、优选 1-10: 1。

20 5、一种由包含 C_9^+ 链烷烃的原料生产轻质芳烃的方法，包括如下步骤：

1) 使包含 C_9^+ 链烷烃的原料在第一反应区中在氢气存在下与脱氢催化剂接触进行反应，使至少部分所述 C_9^+ 链烷烃发生脱氢环化得到 C_9^+ 芳烃，任选地对所得产物进行分离，得到包含 C_9^+ 芳烃的物流，其中所述脱氢催化剂包括氧化铝和负载于其上的 VIII 族金属，IVA 族金
25 属，IA 族金属和卤素；

2) 使步骤 1) 所得的包含 C_9^+ 芳烃的物流在第二反应区中在氢气存在下与脱烷基催化剂接触，使至少部分所述 C_9^+ 芳烃发生脱烷基反应得到轻质芳烃，其中所述脱烷基催化剂包括 KL 沸石和负载于其上的铂和改性金属，其中所述改性金属选自 IIA 族金属和稀土金属。

30 6、根据权利要求 5 所述的方法，其中步骤 2) 所述的脱烷基催化剂包括 KL 沸石和以 KL 沸石为基准计 0.1-1.5 质量%、优选 0.3-1.2 质量%的铂和 0.02-4.0 质量%、优选 0.1-3.0 质量%的所述改性金属。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的方法，其中所述脱烷基催化剂具有以下特征中的一个或多个：

所述 IIA 族金属选自钡和钙；

所述稀土金属选自 La、Ce、Gd、Y、Sm 和 Yb；和/或

5 所述 KL 沸石的平均晶粒直径为 0.1-2 μm 。

8、根据权利要求 5-7 中任一项所述的方法，其中：

步骤 1) 所用的脱氢催化剂中，所述 VIII 族金属选自铂、钯和铱，所述 IVA 族金属选自锡、锗和硅，所述 IA 族金属选自钾、钠、铷和铯，所述卤素选自氯、氟、溴和碘；

10 优选地，步骤 1) 所述的脱氢催化剂包括氧化铝载体和以氧化铝载体为基准计 0.1-2.0 质量%、优选 0.1-1.0 质量%的 VIII 族金属、如铂，0.1-2.0 质量%、优选 0.1-1.0 质量%的 IVA 族金属、如锡，0.01-0.2 质量%、优选 0.02-0.1 质量%的 IA 族金属、如钾和 0.3-5 质量%、优选 0.5-1.5 质量%的卤素、如氯。

15 9、根据权利要求 8 所述的方法，其中所述的氧化铝载体为 γ -氧化铝载体，优选地，以氧化铝载体为基准计，所述脱氢催化剂的铂含量为 0.1-1.0 质量%，锡含量为 0.1-1.0 质量%，钾含量为 0.02-0.1 质量%，氯含量为 0.5-1.5 质量%。

20 10、根据权利要求 5-9 中任一项所述的方法，其中步骤 1) 的反应条件包括：反应温度为 400-500 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 450-480 $^{\circ}\text{C}$ ，反应压力为 0.1-4.0MPa、优选 0.1-2.0MPa、更优选 0.1-0.5MPa，所述包含 C_9^{+} 链烷烃的原料的质量空速为 1-50 h^{-1} 、优选 1-20 h^{-1} 、更优选 1-10 h^{-1} ，氢气/烃摩尔比为 0.5-20:1、优选 1-10: 1。

25 11、根据权利要求 5-10 中任一项所述的方法，其中步骤 2) 的反应条件包括：温度为 350-490 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 450-480 $^{\circ}\text{C}$ ，压力为 0.1-4.0MPa、优选 0.1-2.0MPa、更优选 0.1-0.5MPa，所述包含 C_9^{+} 芳烃的物流的质量空速为 1-20 h^{-1} 、优选 1-10 h^{-1} ，氢气/烃摩尔比为 0.5-20: 1、优选 1-10: 1。

30 12、根据权利要求 5-11 中任一项所述的方法，其中步骤 1) 所用的脱氢催化剂与步骤 2) 所用的脱烷基催化剂的质量比为 1: (0.25-5)、优选 1: (1.2-3)。

13、根据权利要求 5-12 中任一项所述的方法，其中所述包含 C_9^{+}

链烷烃的原料为石脑油，优选地所述石脑油选自直馏石脑油、加氢裂化重石脑油、加氢焦化汽油、乙烯裂解汽油抽余油、催化裂化汽油或者它们的混合物，更优选地所述石脑油包含碳数为 6-12 的环烷烃、碳数为 6-12 的链烷烃和碳数为 6-12 的芳烃，初馏点为 80-95℃，终馏点为 135-180℃。

14、根据权利要求 13 所述的方法，进一步包括在步骤 1) 之前对所述石脑油进行加氢精制处理，以除去其中所含的砷、铅、铜、硫和氮杂质的步骤。

15、根据权利要求 13 或 14 所述的方法，其中步骤 1) 的反应控制为使所述石脑油中环烷烃的转化率不小于 90 质量%， C_9^+ 链烷烃的转化率为 70-95 质量%。

16、根据权利要求 13-15 中任一项所述的方法，其中步骤 1) 的反应控制为使所述石脑油中环烷烃的转化率不小于 90 质量%，其中 C_7 和 C_8 环烷烃两者的转化率均不小于 95 质量%， C_6 环烷烃的转化率不小于 70 质量%。

17、根据权利要求 13-16 中任一项所述的方法，其中步骤 1) 的反应控制为使所述石脑油中链烷烃的转化率不大于 60 质量%，其中 C_6 链烷烃的转化率不大于 18 质量%， C_7 链烷烃的转化率不大于 30 质量%， C_8 链烷烃的转化率不大于 70 质量%， C_9^+ 链烷烃的转化率为 70-95 质量%。