



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112646598 B

(45) 授权公告日 2022.04.05

(21) 申请号 201910958262.1

(22) 申请日 2019.10.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112646598 A

(43) 申请公布日 2021.04.13

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 吕建刚 许烽 刘波 王迪
周海春 金萍

(74) 专利代理机构 北京至臻永信知识产权代理
有限公司 11568

代理人 张宝香 彭晓玲

(51) Int.Cl.

C07C 15/02 (2006.01)

C10G 11/00 (2006.01)

C10G 11/05 (2006.01)

C10G 11/10 (2006.01)

审查员 徐国锋

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种低碳烷烃转化为芳烃的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低碳烷烃转化为芳烃的方法,包括:含有低碳烷烃的进料与芳构化催化剂接触进行反应,得到含芳烃的产物,其中,含有低碳烷烃的进料中还含有一氧化碳,一氧化碳与低碳烷烃的体积比为0.2~2.0。采用本发明方法不但可以提高产物中的芳烃含量,特别是二甲苯的含量,还能够显著降低整体反应的热效应,有利于反应节能。

1. 一种低碳烷烃转化为芳烃的方法,包括:含有低碳烷烃的进料与芳构化催化剂接触进行反应,得到含芳烃的产物,其中,含有低碳烷烃的进料中还含有一氧化碳,一氧化碳与低碳烷烃的体积比为0.2~2.0;

所述芳构化催化剂包括载体和金属氧化物,以催化剂的质量为基准,组成包括:

氧化锌和/或氧化镓	0.5%~8%,
氧化铜	1%~5%,
稀土氧化物	0.1%~2%,
VA族元素	1%~5%,
沸石	50%~70%,
粘结剂	20%~50%;

催化剂各组分的质量含量之和为100%。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:含有低碳烷烃的进料中,一氧化碳与低碳烷烃的体积比为0.4~1.6。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的低碳烷烃包括碳数为三至六的烷烃中的至少一种,其中,碳数为三至六的烷烃在低碳烷烃中的含量占80v%以上。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的低碳烷烃包括碳数为三至六的烷烃中的至少一种,其中,碳数为三至六的烷烃在低碳烷烃中的含量占90v%以上。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的低碳烷烃包括丁烷和/或戊烷,其中丁烷和/或戊烷在低碳烷烃中的含量占80v%以上。

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的低碳烷烃包括丁烷和/或戊烷,其中丁烷和/或戊烷在低碳烷烃中的含量占90v%以上。

7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述芳构化催化剂中,沸石为ZSM-5或ZSM-11中的至少一种。

8. 按照权利要求1或7所述的方法,其特征在于:所述沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为20~300。

9. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述芳构化催化剂中,粘结剂为氧化铝。

10. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述芳构化催化剂中,稀土氧化物为氧化镧、氧化铈和氧化钕中的一种或多种。

11. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述芳构化催化剂中,VA族元素为磷。

12. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述低碳烷烃转化为芳烃的方法,采用固定床。

13. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述低碳烷烃转化为芳烃的反应条件如下:反应温度为400~600℃,反应压力0.2~2MPa,低碳烷烃质量空速为1~5h⁻¹。

一种低碳烷烃转化为芳烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低碳烷烃转化为芳烃的方法,特别涉及一种碳四和碳五烷烃转化为芳烃的方法,其中芳烃产品包括苯、甲苯和二甲苯。

背景技术

[0002] 炼油厂的催化裂化装置和蒸汽裂解装置会副产大量的碳四液化气,随着中国西部大开发战略和西气东输工程的顺利实施,廉价的管道天然气将作为民用燃料,用来替代碳四等液化石油气燃料,大量的碳四资源将会被剩余,除碳四和碳五中的部分烯烃作为化工原料外,烷烃部分基本都用作廉价燃料。如何提高碳四和碳五烷烃利用价值,已成为当今所面临的重要研究课题。

[0003] 芳构化是提高低碳烷烃利用价值的有效方法,其芳构化产物苯、甲苯和二甲苯是有机化工和精细化工的重要原料,广泛应用于合成纤维、合成树脂、合成橡胶以及各种精细化学品。将这些低碳烃类通过芳构化工艺转化为芳烃,可以大量消耗轻烃资源,为芳烃生产开辟新的原料来源。

[0004] 目前,低碳烷烃芳构化主要是集中在催化剂方面的研究,比如CN1586721A公开了一种用于碳四液化石油气芳构化的分子筛催化剂制备方法,采用晶粒度为10~500nm的高硅沸石,进行水蒸气处理和有机酸扩孔改性制得催化剂,不添加金属组分。CN1232071A公开了一种由Zn、稀土、ZSM-5和氧化铝组成,并进行了水蒸气处理改性的芳构化催化剂制备方法,其中Zn物种通过 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 的形式被引入分子筛催化剂。CN1341699A公开了一种低碳烷烃芳构化方法,催化剂以HZSM-5沸石为载体,以锌和镍为活性组分。

[0005] 低碳烷烃芳构化工艺方面主要是关于不同来源的低碳烃原料的加工。比如CN93102129.4公开了一种用于劣质汽油催化改质-芳构化方法。其中,经预热的劣质汽油入第一级反应器同催化剂接触,在一定条件下进行催化改质反应,得到辛烷值(MON)达80以上的性能改善了的汽油组分,包括 $\leq C_4$ 的气体物流经预热入第二级反应器同催化剂接触,在一定条件下进行芳构化反应,得到芳烃混合物和富含氢气的气体。CN200710175277.8公开了一种劣质汽油改质方法,其中,将劣质汽油与碳四馏分作为原料送入反应器,在非临氢条件下与催化剂接触进行芳构化反应。

[0006] 上述方法主要是围绕低碳烷烃进行芳构化反应展开的研究,而未涉及促进芳构化的其他辅助方法。而且采用上述方法,产物中芳烃含量,特别是二甲苯的含量由于受到低碳烷烃进行芳构化反应的限制,提高幅度有限。

发明内容

[0007] 本发明是针对现有技术中常规低碳烷烃芳构化反应中产物中芳烃含量偏低,特别是二甲苯的含量低的缺点,提供了一种新的低碳烷烃转化为芳烃的方法。采用本发明方法不但可以提高产物中的芳烃含量,特别是二甲苯的含量,还能够显著降低整体反应的热效应,有利于反应节能。

[0008] 本发明提供的低碳烷烃转化为芳烃的方法,包括:含有低碳烷烃的进料与芳构化催化剂接触进行反应,得到含芳烃的产物,其中,含有低碳烷烃的进料中含有一氧化碳,一氧化碳与低碳烷烃的体积比为0.2~2.0,优选为0.4~1.6。

[0009] 进一步地,所述的低碳烷烃包括碳数为三至六的烷烃中的至少一种,其中,碳数为三至六的烷烃在低碳烷烃中的含量占80v%以上,优选为90v%以上;优选地,所述的低碳烷烃包括碳数为四至六的烷烃中的至少一种,其中,碳数为四至六的烷烃在低碳烷烃中的含量占80v%以上,优选为90v%以上。进一步优选,所述的低碳烷烃包括丁烷和/或戊烷,其中丁烷和/或戊烷在低碳烷烃中的含量占80v%以上,优选为90v%以上。

[0010] 进一步地,所述芳构化催化剂包括载体和金属氧化物,以催化剂的质量为基准,组成包括:

	氧化锌和/或氧化镓	0.5%~8%,
	氧化铜	1%~5%,
[0011]	稀土氧化物	0.1%~2%,
	VA族元素	1%~5%,
	沸石	50%~70%,
	粘结剂	20%~50%。

[0012] 进一步地,所述芳构化催化剂中,沸石为ZSM-5或ZSM-11中的至少一种。所述沸石的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为20~300。

[0013] 进一步地,所述芳构化催化剂中,粘结剂为氧化铝。

[0014] 进一步地,所述芳构化催化剂中,稀土氧化物为氧化镧、氧化铈和氧化钕中的一种或多种。

[0015] 进一步地,所述芳构化催化剂中,VA族元素为磷。

[0016] 进一步地,所述芳构化催化剂可以采用本领域的常规方法制备,比如浸渍法、混捏法等。

[0017] 进一步地,所述低碳烷烃转化为芳烃的方法,可以采用固定床,移动床或者流化床,优选为固定床。

[0018] 进一步地,反应条件如下:反应温度为400~600℃,反应压力0.2~2MPa,低碳烷烃质量空速为1~5h⁻¹。

[0019] 进一步地,所得的含芳烃的产物经冷凝分离得到气相产物、液相油相产物和液相水,液相油相产物经溶剂萃取或萃取蒸馏法分离得到芳烃。所述的芳烃包括苯、甲苯和二甲苯,还有一部分重芳烃组分。

[0020] 本发明方法具有如下优点:

[0021] 使用本发明提供的催化剂,不仅能够使低碳烷烃转化为芳烃,还能够充分利用芳构化反应产物中的氢气,通过在进料中引入一氧化碳,在低碳烷烃进行芳构化反应的同时,氢气与一氧化碳进行合成醇类化合物反应,醇类化合物与芳烃进一步发生烷基化反应耦合起来,促进芳烃的生成。芳构化反应是强吸热反应,而一氧化碳与氢气合成低碳醇是放热反应,醇与苯和甲苯的烷基化反应也是放热反应,在热效应上能相互促进,显著降低整体反应

的热效应,有利于反应节能。本发明方法提供的催化剂与反应条件,不仅可以提高低碳烷烃的转化率,还能够转化一氧化碳,同时显著提高产物中的芳烃选择性和二甲苯选择性。

具体实施方式

[0022] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

[0023] 本发明中,所述的低碳烷烃是指碳数在六以下的烷烃,可以来源于液化石油气和页岩气资源。

[0024] 本发明中,未指明的百分数均为质量分数。

[0025] 【实施例1】

[0026] 制备催化剂

[0027] 称82克拟薄水铝石,与77克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为40的ZSM-5分子筛混合均匀,然后加入30克浓度为0.8%的硝酸水溶液,继续捏合2小时,将得到的混合料,用挤条机成型,80℃烘干24小时,550℃焙烧4小时,得到ZSM-5含量60%的催化剂载体。

[0028] 取载体30克,用30克含硝酸锌6%,硝酸镧2.2%,硝酸铜2%,磷酸2%的混合溶液浸渍5小时,120℃干燥12小时,550℃焙烧4小时,得到催化剂A。经ICP分析,催化剂A中氧化锌含量为2%,氧化镧为1.1%,氧化铜为1.3%,磷含量为1.1%。

[0029] 【实施例2】

[0030] 按实施例1的方法制备催化剂载体,不同是ZSM-5沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为100,分子筛的加入量为90克,制得ZSM-5质量为62%的催化剂载体。

[0031] 取30克上述方法制备的催化剂载体,用实施例1中的步骤制备催化剂B,不同的是浸渍液组成为硝酸锌10%,硝酸镧3%,硝酸铜5%,磷酸3%的混合溶液,制得的催化剂B中氧化锌含量4.2%,氧化镧为1.4%,氧化铜为2.9%,磷含量为1.5%。

[0032] 【实施例3】

[0033] 按实施例2的方法制备催化剂载体,不同是采用ZSM-11沸石, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为70,分子筛的加入量为90克,制得ZSM-11质量为62%的催化剂载体。

[0034] 取40克上述方法制备的催化剂载体,用实施例2中的步骤制备催化剂C,不同的是浸渍液组成为硝酸锌10%,硝酸铈1.8%,硝酸铜5%,磷酸3%的混合溶液,催化剂负载金属组成为氧化锌含量4.2%,氧化铈为0.9%,氧化铜为2.9%,磷含量为1.5%。

[0035] 【实施例4】

[0036] 按实施例3的方法制备催化剂载体。

[0037] 取载体30克,用30克含硝酸镓8.6%,硝酸镧3.2%,硝酸铜4.6%,磷酸4%的混合溶液浸渍5小时,120℃干燥12小时,550℃焙烧4小时,得到催化剂D。经ICP分析,催化剂D中氧化镓含量为5.1%,氧化镧为1.7%,氧化铜为3.2%,磷含量为2.1%。

[0038] 【对比例1】

[0039] 按实施例3的方法制备催化剂载体。

[0040] 取载体30克,用30克含硝酸镓8.6%,硝酸镧3.2%,磷酸4%的混合溶液浸渍5小时,120℃干燥12小时,550℃焙烧4小时,得到催化剂E。经ICP分析,催化剂E中氧化镓含量为5.1%,氧化镧为1.7%,磷含量为2.1%。

[0041] 【实施例5~16】

[0042] 以下实施例进行芳构化反应实验。

[0043] 将正丁烷与一氧化碳(一氧化碳用量分别为正丁烷体积的0%、40%、120%,具体见表1)进行混合,400℃预热后,送入装填有催化剂的固定床反应器内,压力为0.3MPa,反应温度为500℃,正丁烷质量空速为 1.0h^{-1} 的条件下进行反应,产物经冷凝分离得到气相产物、液相产物以及液相水,反应结果如表1所示。

[0044] 【实施例17~20】

[0045] 将混合烷烃(各组成的体积百分数为:正丁烷50.6v%、异丁烷8.4v%、正戊烷41v%)与一氧化碳(一氧化碳用量分别为混合低碳烷烃体积的0%、40%,具体见表2)进行混合,400℃预热后,分别送入装填有催化剂D或催化剂E的固定床反应器内,压力为0.3MPa,反应温度为500℃,正丁烷质量空速为 1.0h^{-1} 的条件下进行反应,产物经冷凝分离得到气相产物、液相产物以及液相水,反应结果如表2所示。

[0046] 表1

催化剂编号	一氧化碳与正丁烷的体积比	丁烷转化率, %	芳烃总收率, %	BTX 收率, %		
				苯	甲苯	二甲苯
A	0	80.2	40.1	12.5	19.5	8.1
B	0	79.6	39.8	12.4	19.5	7.9
C	0	81.2	41.5	12.6	20.1	8.8
D	0	78.7	40.2	13.1	18.4	8.7
E	0	78.9	40.4	12.8	19.0	8.6
A	0.40	89.8	59.2	8.6	21.0	29.6
B	0.40	88.7	57.7	7.4	21.6	28.7
C	0.40	92.6	63.3	9.1	22.4	31.8
D	0.40	91.9	63.4	8.5	23.3	31.6
E	0.40	81.1	41.5	12.7	19.2	9.6
A	1.20	90.3	60.2	8.4	21.9	29.9
B	1.20	89.8	58.7	7.7	21.3	29.7
C	1.20	94.1	64.3	8.2	24.2	31.9
D	1.20	90.6	62.4	8.7	22.1	31.6
E	1.20	81.6	41.7	12.8	19.2	9.8

[0047]

[0048] 表2

[0049]

催化剂编号	一氧化碳与混合烷烃的体积比	混合烷烃转化率, %	芳烃总收率, %	BTX 收率, %		
				苯	甲苯	二甲苯
D	0	91.7	48.7	15.8	22.3	10.6
E	0	92.1	47.5	15.0	22.3	10.2
D	0.4	96.9	69.4	9.3	25.5	34.6
E	0.4	93.6	49.5	15.1	22.9	11.5