



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110914229 A

(43)申请公布日 2020.03.24

(21)申请号 201780089230.1

(22)申请日 2017.11.21

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/062827 2017.11.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02019/103726 EN 2019.05.31

(71)申请人 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

申请人 环球油品有限责任公司

(72)发明人 L.周 S.张

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 初明明 李志强

(51)Int.Cl.
C07C 37/70(2006.01)
C07C 37/74(2006.01)
C07C 6/12(2006.01)
C07C 7/00(2006.01)
C07C 7/04(2006.01)
C07C 7/12(2006.01)
C07C 7/14(2006.01)
C07C 39/07(2006.01)
C07C 39/04(2006.01)
C07C 15/08(2006.01)
B01J 19/00(2006.01)
C10G 21/16(2006.01)

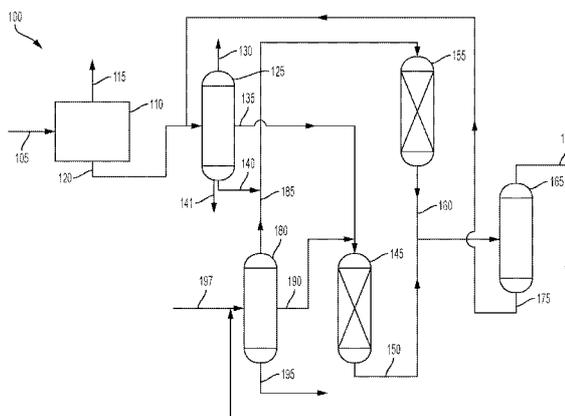
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

从煤衍生的液体制备二甲苯和苯酚的方法

(57)摘要

描述了制备二甲苯和苯酚的方法和设备。将苯酚和烷基酚从煤衍生的液体中分离。将苯酚与烷基酚分离。烷基酚可与芳族化合物诸如苯和甲苯反应来制备二甲苯。然后将二甲苯和其它芳族化合物与苯酚和烷基酚分离。使用二甲苯分离方法分离和回收对二甲苯,并且通过异构化反应任选地将间二甲苯和邻二甲苯转化为对二甲苯。



1. 一种制备二甲苯和苯酚的方法, 包含:

提供来自煤衍生的液体的包含苯酚和烷基酚的第一酚流(120);

在酚分离区(125)中, 将所述第一酚流(120)至少分离成包含苯酚的苯酚产物流(130)和包含甲酚的甲酚流(135);

在甲酚烷基转移催化剂的存在下, 在甲酚烷基转移反应区(145)中, 将所述甲酚流(135)用包含甲苯、苯或两者的第一芳族化合物流(190)进行烷基转移, 以形成包含芳族化合物、苯酚和烷基酚的第一流出物流(150);

在酚和芳族化合物分离区(165)中, 将所述第一流出物流(150)至少分离成包含芳族化合物的第二芳族化合物流(170)和包含苯酚和烷基酚的第二酚流(175);

在芳族化合物分离区(180)中, 将所述第二芳族化合物流(170)至少分离成所述第一芳族化合物流(190)和包含对二甲苯、邻二甲苯和间二甲苯的第一二甲苯流(195); 和

将所述第二酚流(175)引入所述酚分离区(125)。

2. 权利要求1所述的方法, 其中将所述第一酚流(120)至少分离成所述苯酚产物流(130)和所述甲酚流(135)包含将所述第一酚流(120)至少分离成所述苯酚产物流(130)、所述甲酚流(135)和包含二甲酚的二甲酚流(140); 其中所述第一芳族化合物流(190)包含甲苯; 以及其中将所述第二芳族化合物流(170)至少分离成所述第一芳族化合物流(190)和所述第一二甲苯流(195)包含将所述第二芳族化合物流(170)至少分离成甲苯流(190)、所述第一二甲苯流(195)和包含苯的苯流(180); 以及进一步包含:

在二甲酚烷基转移催化剂的存在下, 在二甲酚烷基转移反应区(155)中将所述二甲酚流(140)用所述苯流(185)进行烷基转移, 以形成包含芳族化合物、苯酚和烷基酚的第二流出物流(160); 以及

其中分离所述第一流出物流(150)包含分离所述第一流出物流(150)和所述第二流出物流(160)。

3. 权利要求2所述的方法, 其中将所述二甲酚流(140)用所述苯流(185)进行烷基转移在包含以下至少一种的反应条件下进行: 在50°C至600°C范围的温度; 在0 MPa(g)至7.6 MPa(g)范围的压强; 和在0.1至5hr⁻¹范围的LHSV。

4. 权利要求2所述的方法, 进一步地包含在二甲苯分离区(300)中将所述第一二甲苯流(195)分离成包含对二甲苯的对二甲苯产物流(305)和包含邻二甲苯和间二甲苯的第二二甲苯流(310)。

5. 权利要求4所述的方法, 进一步地包含:

在二甲苯异构化催化剂的存在下, 在二甲苯异构化区(315)中将所述第二二甲苯流(310)进行异构化, 以形成包含对二甲苯、邻二甲苯和间二甲苯的异构化的二甲苯流(320); 和

将所述异构化的二甲苯流(320)引入所述二甲苯分离区(300)。

6. 权利要求5所述的方法, 其中将所述第二二甲苯流(310)进行异构化在包含以下至少一种的反应条件下进行: 在50°C至600°C范围的温度; 在0 MPa(g)至7.6 MPa(g)范围的压强; 和在0.1至5hr⁻¹范围的LHSV。

7. 权利要求1-6的任一项所述的方法, 进一步地包含将包含芳族化合物的进料流(197)引入所述芳族化合物分离区(180)。

8. 权利要求1-7的任一项所述的方法,其中提供第一酚流(120)包含使用蒸馏、酸和碱抽提、溶剂萃取、用吸附剂吸附、膜分离、超临界流体萃取、结晶、螯合和共晶反应及其组合从所述煤衍生的液体中分离所述酚。

9. 权利要求1-8的任一项所述的方法,其中将所述甲酚流(135)用所述第一芳族化合物流(190)进行烷基转移在包含以下至少一种的反应条件下进行:在50°C至600°C范围的温度;在0 MPa (g)至7.6 MPa (g)范围的压强;和在0.1至5hr⁻¹范围的LHSV。

10. 权利要求1-9的任一项所述的方法,其中所述甲酚烷基转移催化剂包含至少一种均相酸催化剂,或至少一种多相酸催化剂。

11. 一种用于制备二甲苯和苯酚的设备,包含:

酚分离区(125),其具有入口、苯酚产物出口、甲酚出口和二甲酚出口;

具有入口和出口的甲酚烷基转移反应区(145),所述甲酚烷基转移反应区入口与所述甲酚出口流体连通;

具有入口和出口的二甲酚烷基转移反应区(155),所述二甲酚烷基转移反应区入口与所述二甲酚出口流体连通;

具有入口、芳族化合物出口和酚出口的酚和芳族化合物分离区(165),所述酚和芳族化合物分离区入口与所述甲酚烷基转移反应区出口和所述二甲酚烷基转移反应区出口流体连通,所述酚出口与所述酚分离区入口流体连通;和

芳族化合物分离区(180),其具有入口、苯出口、甲苯出口和二甲苯出口,所述芳族化合物分离区入口与所述芳族化合物出口流体连通,所述苯出口与所述二甲酚烷基转移反应区入口流体连通,和所述甲苯出口与所述甲酚烷基转移反应区入口流体连通。

12. 权利要求11所述的设备,进一步地包含:

二甲苯分离区(300),其具有第一入口、第二入口、对二甲苯出口和二甲苯出口,所述二甲苯分离区第一入口与所述芳族化合物分离区二甲苯出口流体连通;和

具有入口和出口的二甲苯异构化区(315),所述二甲苯异构化区入口与所述二甲苯分离区二甲苯出口流体连通,所述二甲苯异构化区出口与所述二甲苯分离区第二入口流体连通。

从煤衍生的液体制备二甲苯和苯酚的方法

[0001] 背景

煤焦油是衍生自煤的液体之一。低温煤焦油是从使用低级煤(年轻煤)诸如褐煤作为进料的半焦生成或低温气化而来的副产物。煤衍生的液体也可以由直接煤液化生成。从中国的年轻煤生成的液体通常包含高水平的氧化物。据报道,中国的低温和中温煤焦油包含约20-30%的酚。煤衍生的液体中的酚是多种酚的混合物,包含单环酚诸如苯酚、甲酚、二甲酚、更长的烷基酚或多烷基酚、苯二酚和烷基苯二酚,以及多环酚诸如萘酚和烷基萘酚。

[0002] 由于它们极其复杂的组成,大多数煤焦油已被限制用作加热燃料(一种低价值的应用)。此外,燃烧未经处理的煤焦油已在中国的许多地区造成了许多环境问题。最近,通过加氢来加氢处理煤焦油以制备柴油、汽油和其它化学品诸如芳族化合物在中国已变得越来越普遍。由于煤焦油中酚的浓度很高,因此希望在煤焦油液体在加氢处理单元中处理之前除去酚。否则,酚中的氧将消耗加氢处理单元中的氢(以生成水),增加氢的消耗,这增加了加氢处理的成本。大量水的形成也可能对加氢处理催化剂有害。此外,酚通常比燃料具有更高的价值。

[0003] 已经开发了多种技术来从煤焦油中回收酚。传统的技术是用碱洗涤煤焦油液体,然后进行酸中和以回收酚,因为酚是酸性的。酚容易回收,但是将它们分离以获得单独的纯的产物是困难的。此外,尽管存在对苯酚本身的需要,但对烷基酚的需求很低。

[0004] 因此,存在对处理煤衍生的液体以从煤衍生的液体中回收和处理酚的方法的需要。

[0005] 附图的简要说明

图1是本发明的方法的一个实施方案的说明。

[0006] 图2是本发明的方法的另一个实施方案的说明。

[0007] 详细描述

二甲苯和苯酚是非常重要的化学品,以及在世界范围内存在对它们的强烈的需求。二甲苯通常用于聚合物的生产,其广泛地用于日常生活中。例如,对二甲苯是用于制备聚酯纤维和树脂的基本化学品。苯酚可用于制备聚碳酸酯、环氧化物、酚醛树脂和环己烷(用于制备尼龙的基本化学品)。

[0008] 本发明的一个方面涉及一种可以从煤衍生的液体中分离酚的方法。然后可以回收酚和/或将酚转化为高价值产物,包含对二甲苯和苯酚。在一个实施方案中,从煤衍生的液体中分离和回收苯酚和烷基酚。然后将苯酚与烷基酚分离。烷基酚可与芳族化合物(诸如苯和甲苯)反应以制备二甲苯。在一些实施方案中,间二甲苯和邻二甲苯可通过异构化反应转化为对二甲苯,并且可使用二甲苯分离方法分离和回收对二甲苯。

[0009] 所述方法涉及烷基酚和芳族化合物之间的烷基转移。烷基转移是一种化学反应,其导致一个或多个烷基从烷基酚转移到芳族化合物中。

[0010] 所述发明的另一方面是制备二甲苯和苯酚的设备。在一个实施方案中,所述设备包含酚分离区,其具有入口、苯酚产物出口、甲酚出口和二甲酚出口;具有入口和出口的甲酚烷基转移反应区,甲酚烷基转移反应区入口与甲酚出口流体连通;具有入口和出口的二

甲酚烷基转移反应区,二甲酚烷基转移反应区入口与二甲酚出口流体连通;酚和芳族化合物分离区,其具有入口、芳族化合物出口和酚出口,酚和芳族化合物分离区入口与甲酚烷基转移反应区出口和二甲酚烷基转移反应区出口流体连通,酚出口与酚分离区入口流体连通;芳族化合物分离区,其具有入口、苯出口、甲苯出口和二甲苯出口,芳族化合物分离区入口与芳族化合物出口流体连通,苯出口与二甲酚烷基转移反应区入口流体连通,以及甲苯出口与甲酚烷基转移反应区入口流体连通。任选地,该设备可包含二甲苯分离区,其具有第一入口、第二入口、对二甲苯出口和二甲苯出口,二甲苯分离区第一入口与芳族化合物分离区二甲苯出口流体连通;和具有入口和出口的二甲苯异构化区,二甲苯异构化区入口与二甲苯分离区二甲苯出口流体连通,二甲苯异构化区出口与二甲苯分离区第二入口流体连通。

[0011] 图1说明了方法100的一个实施方案。在方法100中,将煤焦油105进料到煤焦油分离区110,在那里将其分离成烃流115和第一酚流120。烃流115包含烃,诸如链烷烃、环烷烃、烯烃和芳族化合物。第一酚流120包含苯酚和烷基酚。

[0012] 煤焦油分离区可以是用于分离煤焦油的任何合适的区域。合适的分离方法包含但不限于蒸馏、酸和碱抽提、溶剂萃取、用吸附剂吸附、膜分离、超临界流体萃取、结晶、螯合和共晶反应及其组合。

[0013] 将第一酚流120送至酚分离区125,在那里将其至少分离成两个流。如所示,将第一酚流120分离成苯酚产物流130、甲酚流135、二甲酚流140和更高级酚流141。苯酚产物流130包含苯酚,其可以作为苯酚产物回收。甲酚流135包含各种类型的甲酚。二甲酚流140包含各种二甲酚。更高级酚流141包含比二甲酚更重的酚,诸如丙基酚、丁基酚和萘酚。

[0014] 酚分离区125可以是用于分离酚、甲酚、二甲酚和更高级酚的任何合适的分离区。合适的方法包含但不限于蒸馏、吸附、萃取、结晶及其组合。

[0015] 将甲酚流135送至甲酚烷基转移反应区145,在那里甲酚与甲苯和/或苯反应。可以在进入甲酚烷基转移反应区145之前,将甲苯和/或苯与甲酚流135混合,或者它们可以分别添加。

[0016] 可以使用任何合适的甲酚烷基转移催化剂。通常选择甲酚烷基转移催化剂以在高活性水平下具有相对高的稳定性。合适的甲酚烷基转移催化剂包含但不限于均相酸催化剂,诸如无机酸,或多相酸催化剂,诸如沸石、酸性树脂、杂多酸、无定形硅铝、混合氧化物(如钨酸化氧化锆和硫酸化氧化锆)等,及其组合。

[0017] 通常将甲酚和甲苯和/或苯加热至反应温度,然后将其通过甲酚烷基转移反应区145,所述甲酚烷基转移反应区可包含一个或多个单独的反应器。合并的进料通过甲酚烷基转移反应区145生产包含芳族化合物、苯酚和烷基酚的第一流出物流150。

[0018] 甲酚烷基转移反应可以以任何常规的或其它方便的方式与催化复合物接触进行,并且可以包含分批或连续类型的操作,其中连续的操作是优选的。甲酚烷基转移催化剂有效地布置在各种类型的反应区中,包含但不限于固定床反应区、移动床反应区和流化床反应区。

[0019] 甲酚烷基转移反应区145通常在包含在50°C至600°C或100°C至500°C范围的温度的反应条件下运行。甲酚烷基转移反应区145通常在中等升高的压强(从0 MPa至7.6 MPa表压或0.01 MPa至5 MPa表压的广泛的范围)下运行。甲酚烷基转移反应可在大范围的液体时

空速 (LHSV) 下进行。LHSV通常在从0.1至5 hr⁻¹或0.2至4 hr⁻¹的范围。在一些实施方案中, 甲酚烷基转移反应在包含50°C至600°C范围的温度; 0 MPa (g) 至7.6 MPa (g) 范围的压强; 和0.1至5 hr⁻¹范围的LHSV的反应条件下进行。在一些实施方案中, 甲酚烷基转移反应在包含100°C至500°C范围的温度; 0.01 MPa (g) 至5 MPa (g) 范围的压强; 和0.2至4 hr⁻¹范围的LHSV的反应条件下进行。

[0020] 任选地, 可以将气体(包含但不限于氢、蒸汽或氮)添加到甲酚烷基转移反应区145中以防止焦炭形成或除去焦炭。

[0021] 将二甲酚流140送至二甲酚烷基转移反应区155, 在那里二甲酚与苯和/或甲苯反应。可以在进入二甲酚烷基转移反应区155之前, 将甲苯和/或苯与二甲酚流140混合, 或者它们可以分别添加。

[0022] 可以使用任何合适的二甲酚烷基转移催化剂。通常选择催化剂以在高活性水平下具有相对高的稳定性。合适的二甲酚烷基转移催化剂是上文为甲酚列出的那些。

[0023] 将二甲酚和苯和/或甲苯加热至反应温度, 然后通过二甲酚烷基转移反应区155, 所述二甲酚烷基转移反应区可包含一个或多个单独的反应器。合并的进料通过二甲酚烷基转移反应区155生产包含芳族化合物、苯酚和烷基酚的第二流出物流160。

[0024] 二甲酚烷基转移反应可以以任何常规的或其它方便的方式与催化复合物接触进行, 并且可以包含分批或连续类型的操作, 其中连续的操作是优选的。二甲酚烷基转移催化剂有效地布置在各种类型的反应区中, 包含但不限于固定床反应区、移动床反应区和流化床反应区。

[0025] 二甲酚烷基转移反应区155通常在包含50°C至600°C或100°C至500°C范围的温度的反应条件下运行。烷基转移区通常在中等升高的压强(从0 MPa至7.6 MPa表压或0.01 MPa至5 MPa表压的广泛的范围)下运行。烷基转移反应可在大范围的液体时空速(LHSV)下进行。LHSV通常在从0.1至5 hr⁻¹或0.2至4 hr⁻¹的范围。在一些实施方案中, 二甲酚烷基转移反应在包含50°C至600°C范围的温度; 0 MPa (g) 至7.6 MPa (g) 范围的压强; 和0.1至5 hr⁻¹范围的LHSV的反应条件下进行。在一些实施方案中, 二甲酚烷基转移反应在包含100°C至500°C范围的温度; 0.01 MPa (g) 至5 MPa (g) 范围的压强; 和0.2至4 hr⁻¹范围的LHSV的反应条件下进行。

[0026] 任选地, 可以将气体(包含但不限于氢、蒸汽或氮)添加到二甲酚烷基转移反应区155中防止焦炭形成或除去焦炭。

[0027] 将来自甲酚烷基转移反应区145的第一流出物流150和来自二甲酚烷基转移反应区155的第二流出物流160送至酚和芳族化合物分离区165, 在那里将它们分离成芳族化合物流170和第二酚流175。第一流出物流150和第二流出物流160可以在引入酚和芳族化合物分离区165之前合并, 或者它们可以分别引入。酚和芳族化合物分离区165可包含将苯酚和烷基酚与其它芳族化合物分离的任何方法, 包含但不限于蒸馏、酸和碱抽提、溶剂萃取、用吸附剂吸附、膜分离、超临界流体萃取、结晶、螯合和共晶反应或其组合。

[0028] 芳族化合物流170包含芳族化合物, 所述芳族化合物包含苯、甲苯和二甲苯, 以及可能更重的芳族化合物。第二酚流175包含苯酚和烷基酚。

[0029] 将芳族化合物流170送至芳族化合物分离区180, 在那里将芳族化合物流170分离成包含苯的苯流185、包含甲苯的甲苯流190和包含对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的一种

或多种以及可能一些更重的芳族化合物的二甲苯流195。或者,可存在包含苯和甲苯的流。甲苯流190提供甲苯以在甲酚烷基转移反应区145中与甲酚反应,而苯流185提供苯以在二甲酚烷基转移反应区155中与二甲酚反应。可回收二甲苯流195并将其送去进一步处理。

[0030] 芳族化合物分离区180可包含将二甲苯与苯和/或甲苯分离的任何合适的方法。合适的芳族化合物分离方法包含但不限于蒸馏、用吸附剂吸附、结晶、膜分离、超临界流体萃取及其组合。

[0031] 在一些实施方案中,芳族化合物的进料流197可以进料到芳族化合物分离区180中。

[0032] 将第二酚流175送至酚分离区125,在那里将苯酚与烷基酚分离。第二酚流175可以在引入酚分离区125之前与第一酚流120混合,或者它们可以分别添加。

[0033] 图2说明了方法200的另一个实施方案,其总体上类似于方法100。将煤焦油205进料到煤焦油分离区210,在那里将其分离成烃流215和第一酚流220。

[0034] 将第一酚流220送至酚分离区225,在那里将其至少分离成两个流。如所示,将第一酚流220分离成苯酚产物流230、甲酚流235、二甲酚流240和更高级酚流241。

[0035] 将甲酚流235送至甲酚烷基转移反应区245,在那里甲酚与甲苯和/或苯反应。可以在进入甲酚烷基转移反应区245之前,将甲苯和/或苯与甲酚流235混合,或者它们可以分别添加。流出物流250包含芳族化合物、苯酚和烷基酚。

[0036] 将二甲酚流240送至二甲酚烷基转移反应区255,在那里二甲酚与苯和/或甲苯反应。可以在进入二甲酚烷基转移反应区255之前,将甲苯和/或苯与二甲酚流240混合,或者它们可以分别添加。流出物流260包含芳族化合物、苯酚和烷基酚。

[0037] 将来自甲酚烷基转移反应区245的流出物流250和来自二甲酚烷基转移反应区255的流出物流260送至酚和芳族化合物分离区265,在那里将它们分离成芳族化物流270和第二酚流275。第一流出物流250和第二流出物流260可以在引入酚和芳族化合物分离区265之前合并,或者它们可以分别引入。

[0038] 将芳族化物流270送至芳族化合物分离区280,在那里将芳族化物流270分离成苯流285、甲苯流290、第一二甲苯流295和更重的芳族化物流296。或者,可存在包含苯和甲苯的流。甲苯流290提供甲苯以在甲酚烷基转移反应区245中与甲酚反应,而苯流285提供苯以在二甲酚烷基转移反应区255中与二甲酚反应。

[0039] 在一些实施方案中,芳族化合物的进料流297可以进料到芳族化合物分离区280中。

[0040] 将第二酚流275送至酚分离区225,在那里将苯酚与烷基酚分离。第二酚流275可以在引入酚分离区225之前与第一酚流220混合,或者它们可以分别添加。

[0041] 将第一二甲苯流295送至二甲苯分离区300,在那里将其分离成包含对二甲苯的对二甲苯产物流305和包含邻二甲苯和间二甲苯的第二二甲苯流310。

[0042] 可以使用任何合适的二甲苯分离方法,包含但不限于蒸馏、吸附(例如UOP的ParexTM方法)、结晶(例如BP/CBI的pX方法)或这些方法的组合。

[0043] 将第二二甲苯流310送至二甲苯异构化反应区315,在那里在二甲苯异构化催化剂的存在下将第二二甲苯流310异构化。合适的二甲苯异构化方法包含但不限于UOP的IsomarTM方法。将异构化的二甲苯流320送至二甲苯分离区300进行分离。二甲苯异构化反应

区315通常在包含50℃至600℃或100℃至500℃范围的温度的反应条件下运行。二甲苯异构化区315通常在中等升高的压强(从0 MPa至7.6 MPa表压或0.01 MPa至5 MPa表压的广泛的范围)下运行。二甲苯异构化反应可在大范围的液体时空速(LHSV)下进行。LHSV通常在从0.1至5 hr⁻¹或0.2至4 hr⁻¹的范围。在一些实施方案中,二甲苯异构化反应在包含50℃至600℃范围的温度;0 MPa(g)至7.6 MPa(g)范围的压强;和0.1至5 hr⁻¹范围的LHSV的反应条件下进行。在一些实施方案中,二甲苯异构化反应在包含100℃至500℃范围的温度;0.01 MPa(g)至5 MPa(g)范围的压强;和0.2至4 hr⁻¹范围的LHSV的反应条件下进行。

[0044] 任选地,可以将气体(包含但不限于氢、蒸汽或氮)添加到二甲苯异构化反应区315中防止焦炭形成或除去焦炭。

[0045] 可以使用任何合适的二甲苯异构化催化剂。合适的二甲苯异构化催化剂包含但不限于均相催化剂(诸如BF₃-HF)和多相催化剂(诸如无定形硅铝、沸石或金属促进的沸石)两者。通常选择催化剂以在高活性水平下具有相对高的稳定性。

[0046] 尽管在本发明的前述详细描述中已经介绍了至少一个示例性的实施方案,但是应当理解,存在大量的变化。还应当理解,一个或多个示例性的实施方案仅是实例,并不旨在以任何方式限制本发明的范围、适用性或配置。相反,前述详细描述将为本领域技术人员提供用于实现本发明的示例性的实施方案的便利路线图。应当理解,在不脱离如所附权利要求中阐述的本发明的范围的情况下,可以对示例性的实施方案中描述的要素的功能和布置进行各种改变。

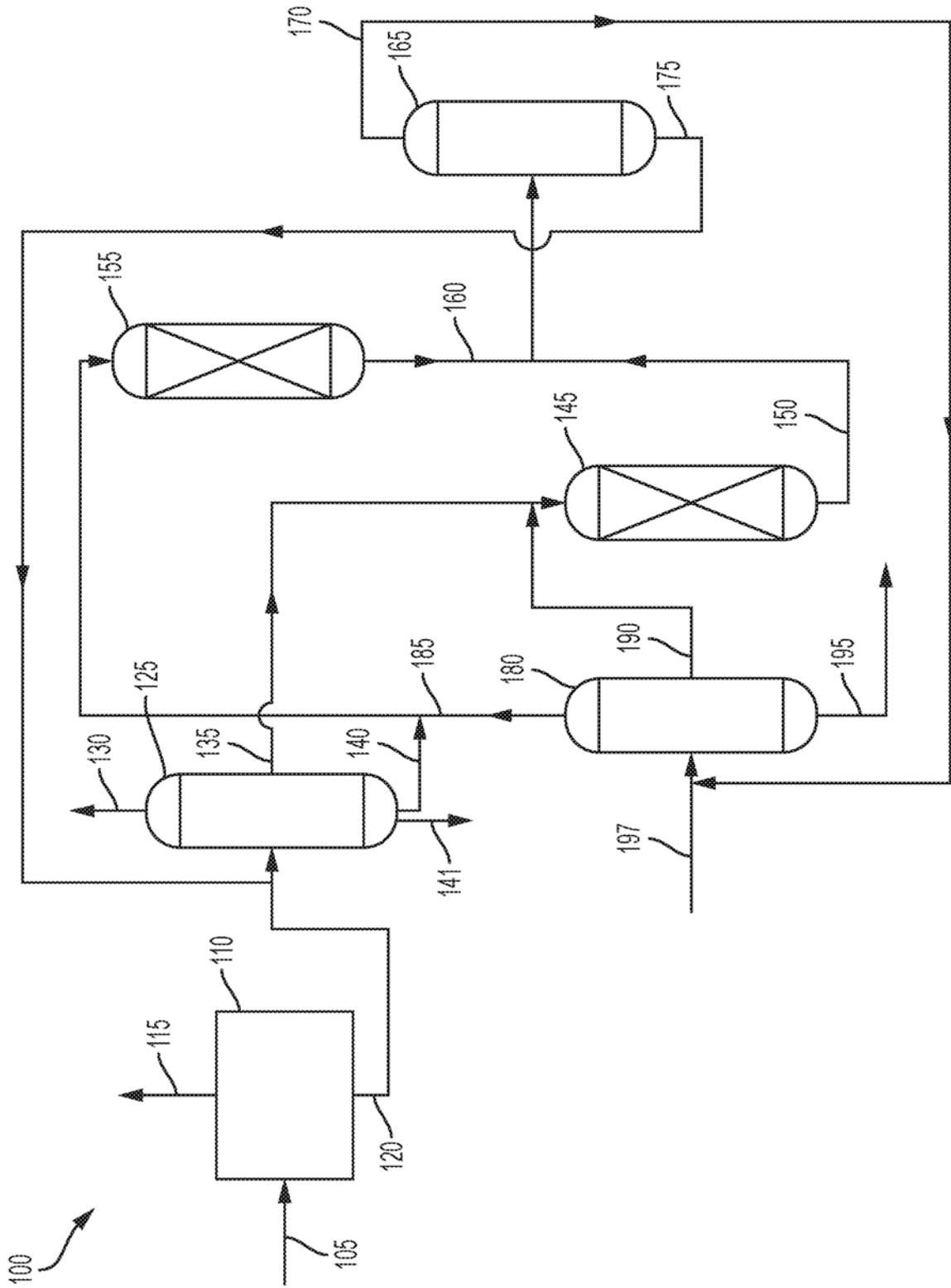


图 1

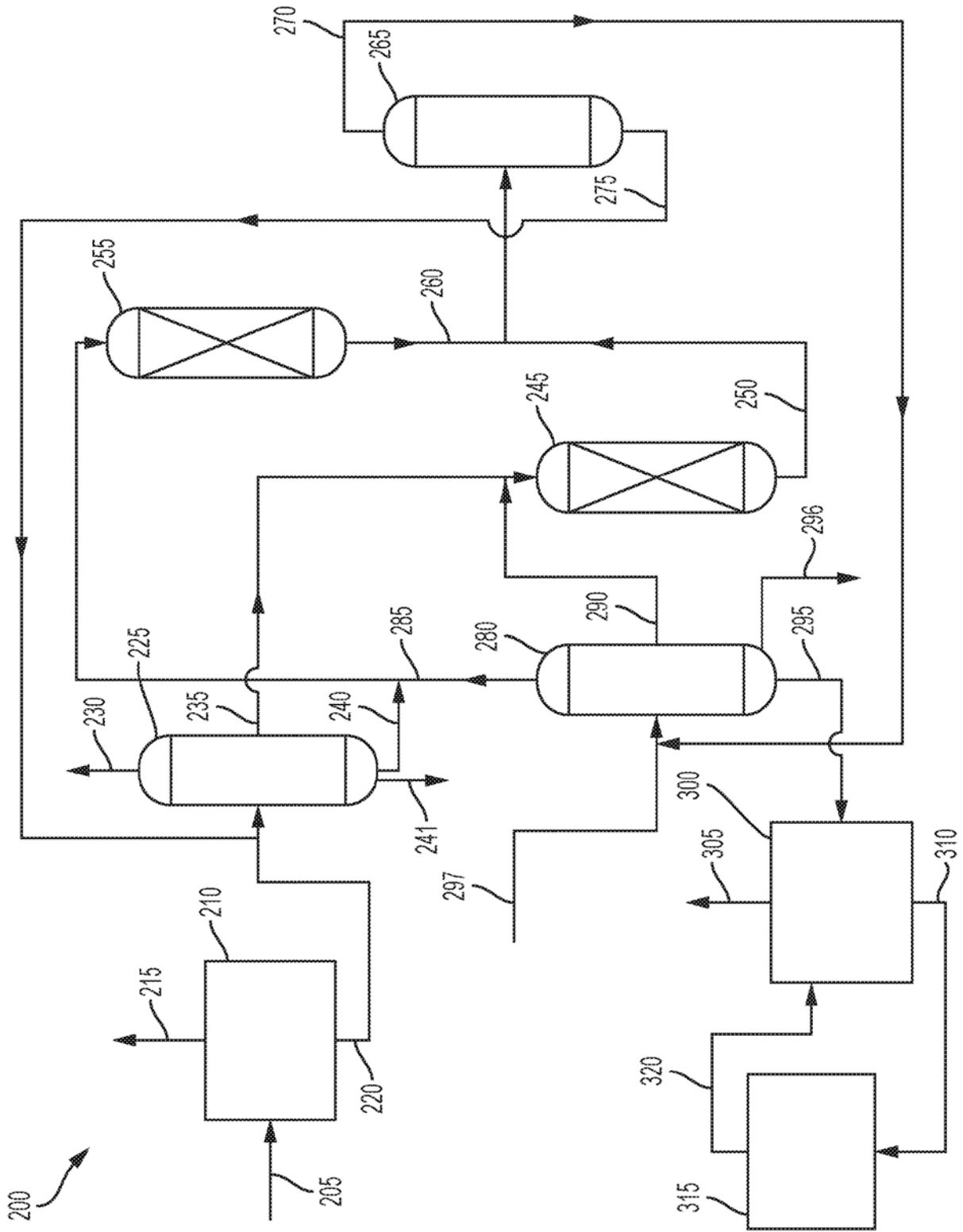


图 2