



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102964201 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201210482937. 8

CN 1902147 A, 2007. 01. 24,

(22) 申请日 2012. 11. 26

CN 102688771 A, 2012. 09. 26,

(73) 专利权人 同济大学

CN 1915512 A, 2007. 02. 21,

地址 200092 上海市杨浦区四平路 1239 号

CN 102372582 A, 2012. 03. 14,

(72) 发明人 朱志荣 任向坤 向浩 李军辉

审查员 平大为

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 张磊

(51) Int. Cl.

C07C 15/08(2006. 01)

C07C 2/86(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102600887 A, 2012. 07. 25,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种苯与甲醇烷基化反应高选择性合成二甲苯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种苯与甲醇烷基化反应高选择性合成二甲苯的方法, 该方法是以苯为原料 a, 甲苯为原料 b, 甲醇为原料 c, 按照摩尔比计 : a/c=0. 50 ~ 3. 00/1. 00, b/c=0. 60 ~ 3. 00/1. 00, 在 380 ~ 480℃ 的反应温度, 0. 50 ~ 6. 0MPa 的反应压力, 反应空速为 0. 5 ~ 5. 0h⁻¹, 载气为 H₂, N₂ 或 CO₂, 在固定床反应器上通过分子筛催化剂催化制得二甲苯, 催化剂为 ZSM-5、USY、MCM-22 或 EU-1 分子筛负载金属氧化物 Mo、Ni 或 La 修饰制得, 金属氧化物负载量 0. 50 ~ 10. 00%。本方法利用了产能相对过剩的苯和价廉的甲醇制取工业附加值较高的二甲苯。采用合适的分子筛催化剂实现甲醇 ≥ 90% 的高选择性烷基化合成二甲苯利用率, 并使催化剂稳定性达到了工业应用的要求。同时在反应原料中引入甲苯, 抑制了甲苯副产的生成; 同时采用 H₂、N₂ 或 CO₂ 载气气氛, 有助于增强催化剂的反应稳定性。

1. 一种苯与甲醇烷基化反应高选择性合成二甲苯的方法,其特征是具体步骤如下:

在内径 1.5cm 的不锈钢固定床反应管的两端装入适量的玻璃珠,中间装入 4.00g 圆柱状催化剂 EU-1,含有 8% NiO_2 ,然后通入载气,反应载气为 CO_2 , CO_2 与原料的摩尔比为 1.8:1;确保气流均匀流过催化剂床层;反应压力为 1.0MPa, 经过 100mins 加热至反应设定温度 420°C,用计量泵通入组成苯与甲醇的摩尔比为 1.00/1.00,甲苯与甲醇的摩尔比为 1.00/1.00 的反应原料,质量空速为 2.0h^{-1} ,考察催化效果,样品经气相色谱分析,计算反应后苯的单程转化率,甲醇烷基化率,二甲苯选择性,二甲苯收率。

一种苯与甲醇烷基化反应高选择性合成二甲苯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种苯与甲醇烷基化反应高选择性合成二甲苯的方法。

背景技术

[0002] 对二甲苯(PX)是工业上用量最大的碳八芳烃,它是对苯二甲酸(PTA)的前体。对苯二甲酸是聚酯工业和塑料工业的重要原料,在全球PX的消费结构中,80%以上的PX用以生产PTA。对二甲苯在医药、农药、染料和溶剂等领域也被广泛应用。对二甲苯的市场需要一直处于上升势头,产能不足一直存在。

[0003] 工业上生产对二甲苯的传统工艺一是混合二甲苯异构化,二是甲苯与C₉芳烃歧化和烷基转移。专利CN200610117849.2报道了一种甲苯择形歧化反应催化剂,用于甲苯选择性歧化制对二甲苯,实现了较高的催化活性(甲苯转化率~31%)和二甲苯对位选择性(~94%)。

[0004] 甲醇是工艺上廉价易得的原料,也是一种较为常见的烷基化剂。我国国内纯苯的供应基本与下游产品的生产需求持平,近年随着我国钢铁产业的快速发展,带动焦化能力迅速扩张,焦化苯作为炼焦煤气净化的副产品产量巨大。利用产能相对过剩的苯和甲醇直接烷基化制得工艺利用价值更好的二甲苯,有利于苯的就地转化,实现芳烃资源利用的优化,并为甲醇开辟了新的利用途径。

[0005] 然而,高温条件下,甲醇在分子筛催化剂上十分活泼,容易发生自身转化反应,形成长链的烷烃和烯烃,甚至稠环芳烃,堵塞分子筛催化剂孔道,造成催化剂失活。由于体系中没有活泼的甲醇,异构化,歧化和烷基转移更容易实现较高的催化剂稳定性。如果大部分甲醇都参与了烷基化反应,对催化剂孔道的结焦堵塞就能降到最低。因此提高甲醇烷基化率,解决含甲醇烷基化反应体系的稳定性是实现苯和甲醇烷基化制二甲苯工业化应用的关键因素之一。

[0006] 国内外报道苯和甲醇直接烷基化的文献专利不多。国内专利CN200910242740.5显示了一种改性的HMCM-56分子筛催化苯和甲醇烷基化反应,苯单程转化率 $\geq 45\%$,甲苯和二甲苯选择性 $\geq 89\%$ 。然而专利仅说明了催化剂的初始活性,其稳定性和甲醇烷基化率数据缺失;另外苯和甲醇烷基化的第一产物为甲苯,专利CN200910242740.5中的89%的产物选择性为甲苯和二甲苯选择性,目标产物二甲苯的选择性可能较低。专利CN201210233696.3报道的方法中涉及到了物料的回流,但没提转化率,选择性及稳定性数据。

[0007] 本发明在利用相对过剩的苯和廉价易得的甲醇资源的同时,通过高效催化剂的使用,以及H₂或CO₂载气的引入,能有效增强反应的速率和稳定性;反应原料中引入甲苯则有效提高了目标产物二甲苯的选择性。本发明通过上述技术方案从而较好地解决了以往苯甲醇烷基化合成二甲苯反应选择性和稳定性差、甲醇利用率低的问题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种运行稳定,生产成本低,收率高的苯和甲醇烷基化高

选择性制二甲苯的方法。

[0009] 本发明提出的苯与甲醇烷基化反应高选择性合成二甲苯的方法,具体步骤如下:

[0010] 采用金属氧化物修饰的分子筛催化剂,以苯、甲苯和甲醇为原料配制成混合物原料,在通入反应载气的条件下,在 380 ~ 500℃ 的反应温度下,在 0.50 ~ 6.0MPa 的反应压力下保持反应空速为 0.5 ~ 5.0h⁻¹,在固定床反应器上进行苯、甲苯与甲醇烷基化反应合成二甲苯,其中:苯与甲醇的摩尔比为 0.50 :1.00 ~ 3.00 :1.00,甲苯与甲醇的摩尔比为 0.50 :1.00 ~ 3.00 :1.00。

[0011] 本发明中,较佳的反应温度为 400 ~ 450℃,反应压力为 0.5 ~ 3.0MPa,反应空速为 1.0 ~ 3.0 h⁻¹。

[0012] 本发明中,所述反应载气为 N₂、H₂或 CO₂,且 N₂、H₂或 CO₂与原料(包括苯、甲苯和甲醇总量)的摩尔比为 1.0 :1 ~ 3.0 :1。

[0013] 本发明中反应原料的组份比例为苯 / 甲醇 =0.50 ~ 2.00/1.00 (mol/mol), 甲苯 / 甲醇 =0.50 ~ 1.50/1.00 (mol/mol)。

[0014] 本发明中催化剂中分子筛为 ZSM-5、EU-1 或 MCM-22 分子筛中一种或多种。

[0015] 本发明中,催化剂分子筛经负载 Ni 或 La 金属氧化物修饰,负载量(以分子筛量计算) 1.00 ~ 10.00%。

[0016] 本发明中,苯的转化率、甲醇烷基化率、二甲苯的选择性、二甲苯的收率计算方法如下:

[0017]

$$\text{苯的转化率(\%)} = \frac{\text{反应前苯的质量} - \text{反应后苯的质量}}{\text{反应前苯的质量}} * 100\%$$

[0018]

$$\text{甲醇烷基化率(\%)} = \frac{\text{产物中新生成甲基的摩尔数}}{\text{进料中甲醇的摩尔数}} * 100\%$$

[0019]

$$\text{二甲苯的选择性(\%)} = \frac{\text{反应物中二甲苯的摩尔数}}{\text{反应物中新生成甲苯,二甲苯和三甲苯的摩尔数之和}} * 100\%$$

[0020]

$$\text{二甲苯的收率(\%)} = \text{二甲苯的选择性} * \text{苯的转化率} * 100\%$$

[0021] 本发明通过采用高性能的分子筛催化剂,使得甲醇的烷基化反应高选择性合成二甲苯的利用率达到 90% 以上,实现了甲醇的有效利用和催化剂的高稳定性;同时通过在反应原料中引入甲苯,抑制了甲苯副产物的生成,使得目标产物二甲苯的选择性达到 90% 以上;同时采用 H₂, N₂ 或 CO₂ 载气气氛,有助于抑制反应结焦失活,增强了催化剂的反应稳定性。

具体实施方式

[0022] 下面通过实施例进一步说明本发明。

[0023] 实施例 1:在内径 1.5cm 的不锈钢固定床反应管的两端装入适量的玻璃珠,中间装入 4.00g 圆柱状催化剂 ZSM-5 (8%La₂O₃) (Si/Al=24),然后通入载气氢气,H₂与烃的摩尔比为 2.0:1 确保气流均匀流过催化剂床层;反应压力为 1.0MPa,经过 100mins 加热至反应设定温度 420℃,用计量泵通入组成为 a (苯)/c (甲醇)=1.50/1.00 (mol/mol), b (甲苯)/c (甲醇)=0.50/1.00 (mol/mol) 的反应原料,质量空速为 2.0h⁻¹,考察催化效果,样品经气相色谱分析,计算反应后苯的单程转化率,甲醇烷基化率,二甲苯选择性,二甲苯收率。

[0024] 实施例 2:本实施例与实施例 1 不同之处在于原料组成为 a (苯)/c (甲醇)=1.00/1.00 (mol/mol), b (甲苯)/c (甲醇)=1.00/1.00 (mol/mol);反应载气为 CO₂,且 CO₂与烃的摩尔比为 1.0:1;其它条件见表 1。

[0025] 实施例 3:本实施例与实施例 1 不同之处在于原料组成为 a (苯)/c (甲醇)=0.80/1.00 (mol/mol), b (甲苯)/c (甲醇)=1.20/1.00 (mol/mol);反应载气为 N₂,且 N₂与原料的摩尔比为 3.0:1;其它条件见表 1。

[0026] 实施例 4:本实施例与实施例 2 不同之处在于分子筛为 MCM-22 (8%NiO₂);反应载气为 H₂,且 H₂与原料的摩尔比为 1.5:1;其它条件见表 1。

[0027] 实施例 5:本实施例与实施例 4 不同之处在于反应温度为 400℃;反应载气为 CO₂,且 CO₂与原料的摩尔比为 3.0:1。其它条件见表 1。

[0028] 实施例 6:本实施例与实施例 2 不同之处在于分子筛为 EU-1 (8% NiO₂);反应载气为 CO₂与原料的摩尔比为 1.8:1。其它条件见表 1。

[0029] 实施例 7:本实施例与实施例 6 不同之处在于分子筛为 EU-1 (8% La₂O₃);反应载气为 H₂,且 H₂与原料的摩尔比为 1.9:1。其它条件见表 1。

[0030] 表 1 是以上 7 个实施例的反应条件和催化反应结果。由

[0031] 表 1:

[0032]

实施例/催化剂	反应条件		反应结果			
	原料 a/c; b/c (mol/mol)	反应空速 (h^{-1}) 压力 (MPa) 反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	苯转化 率 (%)	甲醇烷基 化率 (%)	二甲苯 选择性 (%)	二甲苯收率 (%)
实施例 1/ ZSM-5 (8%La ₂ O ₃)	1.50/1.00 ; 0.50/1.00	2.0 h^{-1} 1.0 MPa 420 $^{\circ}\text{C}$	37.74	91.04	60.99	23.02
实施例 2/ ZSM-5 (8%La ₂ O ₃)	1.00/1.00 ; 1.00/1.00	2.0 1.0 420	38.39	93.60	68.47	26.29
实施例 3/ ZSM-5 (8%La ₂ O ₃)	0.80/1.00 ; 1.20/1.00	2.0 1.0 420	42.46	93.69	76.51	32.49
实施例 4/MCM-22 (8%NiO ₂)	1.00/1.00 ; 1.00/1.00	2.0 1.0 420	35.22	88.63	65.53	20.08
实施例 5/MCM-22 (8%NiO ₂)	1.00/1.00 ; 1.00/1.00	2.0 1.0 400	28.66	82.43	62.25	17.84
实施例 6/ EU-1 (8% NiO ₂)	1.00/1.00 ; 1.00/1.00	2.0 1.0 420	45.27	93.31	74.36	33.66
实施例 7/ EU-1 (8% La ₂ O ₃)	1.00/1.00 ; 1.00/1.00	2.0 1.0 420	35.72	85.65	66.49	23.75