



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112521244 A

(43)申请公布日 2021.03.19

(21)申请号 201910884906.7

B01J 8/04(2006.01)

(22)申请日 2019.09.19

(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 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 郑均林 石张平 祁晓岚 孔德金

(74)专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通
合伙) 11550

代理人 赵宇 马营营

(51)Int.Cl.

C07C 2/86(2006.01)

C07C 15/08(2006.01)

B01J 8/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种降低临氢固定床反应系统中循环氢内副产物的方法和装置

(57)摘要

本发明涉及一种降低临氢固定床反应系统中循环氢内副产物的方法及装置,所述副产物包括烯烃及碳氧化合物,所述临氢固定床反应系统包括通有循环氢的临氢固定床反应器;其中,在所述固定床反应器内设置有主反应催化剂床层和保护剂床层,用于脱除包含烯烃和碳氧化合物的副产物。本发明不需要增加别的设备,只需要在原反应器内添加保护剂床层,没有增加设备运行成本;同时,本发明所述方法或装置对副产物的脱除不需要特殊的反应条件,保护剂根据反应类型、反应温度和压力进行调整,与主反应催化剂床层的反应同条件进行即可,而不需要单独设置控温和控压系统。

1. 一种降低临氢固定床反应系统中循环氢内副产物的方法,包括:
所述副产物包括烯烃及碳氧化合物,所述临氢固定床反应系统包括临氢固定床反应器;其中,
在所述临氢固定床反应器内设置有主反应催化剂床层,用于进行主反应;
在所述临氢固定床反应器内还设置有保护剂床层,在所述保护剂床层上设置有用以脱除包含烯烃和碳氧化合物副产物的保护剂。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,
所述保护剂为烯烃加氢和碳氧化合物催化甲烷化的复合催化剂;优选地,所述的保护剂为包含有金属氧化物载体及其负载的金属组分的催化剂,更优选地,以催化剂总重量为100wt%计,其中金属组分的含量为0.01~20wt%,最优选为0.1~10wt%。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,
所述金属氧化物载体选自氧化铝、氧化硅中的至少一种;和/或
所述金属组分选自Pt、Ni、Pd、Fe、Mo中的至少一种。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,
所述保护剂床层设置于所述主反应催化剂床层的顶部和/或底部,形成复合床层。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:
在所述保护剂床层和主反应催化剂床层之间采用瓷球、石英砂、玻璃珠中至少一种的惰性填料进行隔离开;优选地,所述惰性填料的直径为 $\phi 3\sim\phi 19\text{mm}$,所述惰性填料的填充高度为20~100cm。
6. 根据权利要求1~5之一所述的方法,其特征在于,
所述保护剂床层的反应条件同主反应条件一致;
优选地,在所述临氢固定床反应器内,反应温度为250~550℃、反应压力为0.1~3.0MPa。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于所述循环氢中烯烃处理含量为20~20000ppm,碳氧化合物处理含量为10~20000ppm。
8. 一种用于降低临氢固定床反应系统中循环氢内副产物的复合床层,优选用于进行权利要求1~7之一所述方法,其特征在于所述复合床层包括所述主反应催化剂床层和所述保护剂床层。
9. 根据权利要求8所述的复合床层,其特征在于,
所述保护剂床层设置于所述主反应催化剂床层的顶部和/或底部,和/或
所述复合床层的适用温度为250~550℃、适用压力为0.1~3.0MPa。
10. 根据权利要求9所述的复合床层,其特征在于在所述保护剂床层和主反应催化剂床层之间填充有瓷球、石英砂、玻璃珠中至少一种的惰性填料。
11. 根据权利要求10所述的复合床层,其特征在于,
所述惰性填料的直径为 $\phi 3\sim\phi 19\text{mm}$,
所述惰性填料的填充高度为20~100cm。
12. 根据权利要求8~11之一所述的复合床层,其特征在于,
在所述保护剂床层上设置有保护剂,所述保护剂为烯烃加氢和碳氧化合物催化甲烷化的复合催化剂;优选地,所述的保护剂为包含有金属氧化物载体及其负载的金属组分的催

化剂,更优选地,以催化剂总重量100wt%计,金属催化剂的重量含量为0.01~20wt%,最优选为0.1~10wt%。

13. 根据权利要求12所述的复合床层,其特征在于,
所述金属氧化物载体选自氧化铝、氧化硅中的至少一种,和/或
所述金属组分选自Pt、Ni、Pd、Fe、Mo中的至少一种。

14. 一种临氢固定床反应器,在其内设置有权利要求8~13之一所述的复合床层。

15. 一种临氢固定床反应系统,其包括权利要求14所述临氢固定床反应器。

一种降低临氢固定床反应系统中循环氢内副产物的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及降低临氢固定床反应系统中循环氢内副产物的去除,所述副产物包括烯烃及碳氧化合物,尤其涉及降低反应系统中循环氢内副产物的方法和装置。

背景技术

[0002] 甲苯甲醇甲基化合成二甲苯是一条增产二甲苯的新工艺路线,可分为热力学平衡型(MTX)和择形甲基化反应(MTPX),对应的目标产物分别是混合二甲苯(X)和对二甲苯(PX)。现阶段,该反应催化剂为改性沸石分子筛,常见改性助剂为金属及氧化物,例如Pt、Ni、MgO、SiO₂等。

[0003] 由于反应原料甲醇在酸催化作用下会发生甲醇制烯烃副反应,烯烃作为一种活泼的积碳前驱体极易导致催化剂积碳失活。此外,甲醇自身分解反应以及水和积碳的水煤气反应会生成大量的碳氧化合物(CO、CO₂),易引起改性助剂中毒失活,是影响催化剂稳定性的另一个重要因素。

[0004] 甲苯甲醇甲基化技术可分为流化床和固定床反应工艺,其中固定床反应工艺需要反应临水和临氢以降低催化剂积碳速率,同时气液分离后的富氢气相产物循环进甲基化反应器。

[0005] 专利CN103772129A中指出,甲苯甲基化催化剂采用的是固体酸催化剂,且反应体系中有甲醇原料的存在,甲醇易在一定温度下易分解生成烯烃等杂质,在固体酸催化剂的表面,烯烃本身极易聚合或与反应物料中的芳烃进一步缩聚而导致积炭,从而将催化剂表面的活性位覆盖而导致催化剂失活。为了解决上述问题,通过应用多段串联反应器的甲苯甲基化工艺,在提高甲苯甲基化催化剂转化率的同时,可以有效的提高甲苯甲基化催化剂的寿命,并可选择性的使用分段反应器,进行催化剂再生,达到连续稳定的生产效果,其反应产物可通过现有的技术手段进行后续分离,可进一步得到对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和乙苯,从而提升产品的附加值。但是,其所述方法对设备要求较高。

[0006] 专利103265394A公开了一种甲烷化反应系统及其工艺,所述系统包括:至少两个并联的反应器。其中,至少一个反应器在进行甲烷化反应的同时,至少另一个反应器在CO₂参与下进行催化剂消碳再生反应或也进行甲烷化反应,每个反应器如此交替地进行甲烷化反应和催化剂消碳再生反应,使甲烷化反应顺利持续地进行,同时,催化剂保持原始反应活性。本发明还涉及一种催化剂的消碳再生工艺,所述再生工艺包括使催化剂表面上的积碳与CO₂接触并反应生成CO,从而清除掉催化剂表面上的积碳而使所述催化剂再生。该专利需要两个反应器交替进行,同样造成了设备的高成本。

[0007] 为了降低循环氢里面有害气相副产物含量,现有技术还有通过增加高分顶尾气排放和补充氢量来实现,不仅增加设备运行成本,而且不能彻底去除循环气里面烯烃和碳氧化合物等有害副产物,大大加快催化剂失活速率。

发明内容

[0008] 为了克服现有技术存在的缺陷,本发明提出一种降低甲苯甲醇甲基化循环氢中烯烃及碳氧化合物的方法,该方法可以有效地去除反应(例如甲苯甲醇甲基化)循环氢中烯烃、一氧化碳以及二氧化碳副产物,抑制催化剂积碳速率以及改性助剂中毒,有效地提高反应(例如甲苯甲醇甲基化)催化剂稳定性,降低循环氢排放量。

[0009] 本发明的目的之一是提供一种降低临氢固定床反应系统中循环氢内副产物的方法,所述副产物包括烯烃及碳氧化合物,所述临氢固定床反应系统包括临氢固定床反应器。其中,在所述临氢固定床反应器内设置有主反应催化剂床层,用于进行主反应。特别地,在所述临氢固定床反应器内还设置有保护剂床层,在所述保护剂床层上设置有用于脱除包括烯烃和碳氧化合物副产物的保护剂。

[0010] 该发明方法适用于反应过程中生成烯烃和 CO_x 的临氢固定床反应体系,具体地,不限于甲苯甲醇甲基化反应,亦可用于其他反应过程中生成烯烃和碳氧化合物副产物的临氢固定床反应,例如甲苯歧化、固定床甲醇制芳烃反应等。

[0011] 在一种优选的实施方式中,所述保护剂为烯烃加氢和碳氧化合物催化甲烷化的复合催化剂。该保护剂也可采用现有技术中通常用于烯烃加氢和碳氧化合物催化甲烷化的催化剂。

[0012] 在进一步优选的实施方式中,所述的保护剂为包含有金属氧化物载体及其负载的金属组分的催化剂。

[0013] 在更进一步优选的实施方式中,以催化剂总重量为100wt%计,其中金属组分的重量含量为0.01~20wt%,最优选为0.1~10wt%。

[0014] 在一种优选的实施方式中,所述金属氧化物载体选自氧化铝、氧化硅中的至少一种,所述金属组分选自Pt、Ni、Pd、Fe、Mo中的至少一种。

[0015] 本发明所述的作为保护剂的催化剂可直接购买也可采用本领域的任何方法进行制备,例如载体可通过本领域的挤条、滚球或油柱成型等方法制备;催化剂可通过载体成型然后浸渍金属的方法制备。在本发明中,所述催化剂中任选的含有粘结剂,例如氧化铝,优选其含量为20~40wt%,例如30wt%。

[0016] 其中,利用保护剂使副产物烯烃发生加氢,从而降低烯烃聚合导致的主催化剂积碳,利用保护剂使副产物碳氧化合物发生催化加氢甲烷化反应,降低主催化剂中活性金属组分中毒等行为,进而提高主反应催化剂的稳定性,降低循环氢的排放量。进一步地,烯烃加氢后生成烷烃,在催化剂表面烷烃不易聚合产生积碳, CO_x 去除是为了保护主催化剂中活性金属组分,防止他们 CO_x 中毒失活;

[0017] 在一种优选的实施方式中,所述保护剂床层设置于所述主反应催化剂床层的顶部和/或底部,形成复合床层。

[0018] 其中,反应采用的是临氢固定床反应器,保护剂主要是处理循环氢中的烯烃和碳氧化合物。因此,保护剂床层的设置与催化剂床层的相对位置影响不大,既可在主反应(例如甲苯甲醇甲基化)之前对进入体系中的循环氢进行处理去除掉其中的烯烃及碳氧化合物,也可以在主反应(例如甲苯甲醇甲基化)之后对循环氢进行处理去除掉其中的烯烃及碳氧化合物,循环氢可以直接再次循环进入反应系统,降低反应系统循环氢排放量,控制循环系统内副产物浓度。

[0019] 在一种优选的实施方式中,在所述保护剂床层和反应用催化剂床层之间采用瓷球、石英砂、玻璃珠中至少一种的惰性填料进行隔离开。

[0020] 在进一步优选的实施方式中,所述惰性材料的直径为 $\phi 3\sim\phi 19\text{mm}$,优选 $\phi 3\sim\phi 6\text{mm}$ 。

[0021] 其中,为了防止保护剂床层和主反应催化剂床层之间通过填料空隙发生混合现象,选用的惰性材料的粒径较小。

[0022] 在更进一步优选的实施方式中,所述惰性材料的填充高度为 $20\sim 100\text{cm}$,优选 $20\sim 60\text{cm}$ 。

[0023] 其中,设置在该范围内可以保证反应床层和保护剂床层之间间隔开来,又不影响两个床层间的温差。

[0024] 在一种优选的实施方式中,所述保护剂床层的反应条件同主反应条件一致,其中,所述保护剂床层所用保护剂根据反应类型、反应床层温度和压力进行调整,确保进行副产物脱除的反应条件与主反应催化剂床层的反应条件一致。

[0025] 例如,当反应用催化剂床层为甲基化催化剂床层进行甲苯甲醇甲基化反应时,采用合适的保护剂,保证烯烃和碳氧化合物的脱除与甲基化反应可以在一个反应器中进行,而不需要单独设置控温和控压系统。

[0026] 在进一步优选的实施方式中,在所述临氢固化反应器内,反应温度为 $250\sim 550^\circ\text{C}$ 、反应压力为 $0.1\sim 3.0\text{MPa}$ 。

[0027] 在一种优选的实施方式中,所述循环氢中烯烃处理含量为 $20\sim 15000\text{ppm}$,碳氧化物处理含量为 $10\sim 20000\text{ppm}$ 。

[0028] 在一种优选的实施方式中,所述反应体系为甲苯甲醇甲基化反应体系。

[0029] 在进一步优选的实施方式中,所述主反应催化剂床层为甲基化催化剂床层。

[0030] 在本发明中,当所述反应系统为甲苯甲醇甲基化反应系统时,所述甲基化催化剂床层为常用的进行甲苯甲醇甲基化反应的床层,所用的主反应催化剂,即甲基化反应催化剂优选为包含有沸石分子筛及其负载的金属组分的催化剂,反应温度为 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 、反应压力为 $0.1\sim 1\text{MPa}$,反应进料中甲苯和甲醇分子比为 $5\sim 1$,氢气和甲苯分子比为 $15\sim 1$,甲苯进料质量空速为 $10\sim 1\text{h}^{-1}$;所述的沸石分子筛选自ZSM-5、MOR、Beta、ZSM-22中的至少一种,所述的金属组分选自Pt、Ni、Re中的至少一种,金属组分占催化剂总重量的 $0.01\sim 5\%$ 。

[0031] 以上所述的甲基化催化剂可以市售而得,也可采用本领域的任何方法进行制备,例如载体可通过本领域的挤条、滚球或油柱成型等方法制备;催化剂可通过载体成型然后浸渍金属的方法制备。

[0032] 本发明目的之二在于提供一种用于降低临氢固定床反应系统中循环氢内副产物的复合床层,优选用于进行本发明目的之一所述方法,更优选进行甲苯甲醇甲基化反应,其中,所述复合床层包括所述主反应催化剂床层和所述保护剂床层。

[0033] 其中,当所述反应为甲苯甲醇甲基化反应时,所述主反应催化剂床层为甲基化催化剂床层,所述甲基化催化剂床层为本领域常用的甲基化催化剂床层。

[0034] 在一种优选的实施方式中,所述保护剂床层设置于所述主反应催化剂床层的顶部和/或底部。

[0035] 在进一步优选的实施方式中,在所述保护剂床层和所述主反应催化剂床层之间填

充有瓷球、玻璃珠、石英砂中至少一种的惰性填料。

[0036] 在更进一步优选的实施方式中,所述惰性填料的直径为 $\phi 3\sim\phi 19\text{mm}$,优选 $\phi 3\sim\phi 6\text{mm}$;所述惰性填料的填充高度为 $20\sim 100\text{cm}$,优选 $20\sim 60\text{cm}$ 。

[0037] 在一种优选的实施方式中,在所述保护剂床层上设置有保护剂,所述保护剂为烯烃加氢和碳氧化合物催化甲烷化的复合催化剂。

[0038] 在进一步优选的实施方式中,所述的保护剂为包含有金属氧化物载体及其负载的金属组分的催化剂。

[0039] 在更进一步优选的实施方式中,以催化剂总重量 $100\text{wt}\%$ 计,所述金属催化剂的重量含量为 $0.01\sim 20\%$,最优选为 $0.1\sim 10\text{wt}\%$ 。

[0040] 在一种优选的实施方式中,所选氧化物载体选自氧化铝、氧化硅、沸石分子筛中的至少一种,所选的金属组分为Pt、Ni、Pd、Fe、Mo中的至少一种。

[0041] 其中,在利用所述复合床层进行反应(例如甲苯甲醇甲基化反应)时,复合床层内的保护剂床层可以对循环氢中的烯烃和/或碳氧化合物进行脱除。

[0042] 本发明的目的之三在于提供一种临氢固定床反应器,在其内设置有本发明目的之二所述复合床层。

[0043] 本发明目的之四在于提供一种临氢固定床反应系统,其包括本发明目的之三所述临氢固定床反应器。

[0044] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:本发明不需要增加别的设备,尤其当进行甲苯甲醇甲基化反应时,只需要在原反应器内添加保护剂床层,没有增加设备运行成本;同时,本发明所述方法或装置对副产物的脱除不需要特殊的反应条件,与甲苯甲醇甲基化反应同条件进行即可,而不需要单独设置控温和控压系统;本发明可以大大降低循环氢中系统和碳氧化合物含量,降低循环氢排放量,提高催化剂使用稳定性。

具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0046] 本发明具体实施方式中采用的各种原料均可市售而得。

[0047] 对比例1

[0048] 在传统固定床反应器中,甲苯/甲醇进料质量比 $2:1$,反应氢烃为 5 ,反应压力 1MPa ,反应温度 450°C ,甲苯进料质量空速为 4h^{-1} ,甲基化催化剂为ZSM-5负载的Pt催化剂,Pt的重量载量为 $0.02\text{wt}\%$,甲基化催化剂用量 20g ,反应系统内循环氢气相副产物中烯烃含量 8000ppm ,碳氧化合物含量为 15000ppm ,催化剂运行 500 小时后甲苯转化率由 30% 下降至 20% 。

[0049] 其中,案例所用的甲基化催化剂制备方法:取硅铝原子比 100 的氢型ZSM-5分子筛 70g ,加入氧化铝粘结剂 30g ,挤条成型,室温养生后至于 120°C 干燥 10 小时,然后于 550°C 焙烧 5 小时后得到分子筛本体;取上述本体 50g ,加入质量载重为 $0.02\text{wt}\%$ 的Pt前驱体(氯铂酸),然后等体积浸渍,室温干燥后于 120°C 干燥 5 小时,然后于 400°C 焙烧 5 小时得到上述

苯甲基化催化剂。

[0050] 实施例1

[0051] 利用对比例1所述传统固定床反应器,区别在于:在甲基化催化剂床层的上部填装氧化铝负载的镍基催化剂,其中Ni负载的重量含量为7wt%,保护剂用量为20g,形成保护剂床层,在保护剂床层与甲基化催化剂床层之间填充有直径为 $\phi 3\text{mm}$ 的玻璃珠,填充高度为20cm。反应条件与对比例1一致,在添加了保护剂床层后,反应系统内循环氢气相副产物中烯烃和 CO_x (包括CO和 CO_2)浓度降至20ppm以下,反应1000小时运行后甲苯转化率仅下降4%。

[0052] 其中,案例所用的 $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 保护剂的制备方法:取100克的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,等体浸渍21.80克的硝酸镍,室温干燥后于90℃烘箱干燥10小时,再于550℃高温焙烧5小时,所得粉体经挤条成型得到上述所用的 Al_2O_3 负载的Ni的重量载量为7wt%的保护剂。

[0053] 实施例2

[0054] 利用对比例1的传统固定床反应器,区别在于:在甲基化催化剂床层底部填装氧化硅负载的铂基催化剂,其中Pt负载的重量含量为0.5wt%,保护剂用量为10g,形成保护剂床层,在保护剂床层与甲基化催化剂床层之间填充有直径为 $\phi 3\text{mm}$ 的玻璃珠,填充高度为30cm。反应条件与对比例1一致,在添加了保护剂床层后,反应系统内循环氢气相副产物中烯烃和 CO_x (包括CO和 CO_2)浓度降至10ppm以下,反应1000小时运行后甲苯转化率仅下降2%。

[0055] 其中,案例所用的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 保护剂的制备方法:取100克的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,等体浸渍1.33克的六水合氯铂酸,室温干燥后于90℃烘箱干燥10小时,再于400℃高温焙烧5小时,所得粉体经挤条成型得到上述所用的 Al_2O_3 负载的Pt的重量载量为0.5wt%的保护剂。

[0056] 实施例3

[0057] 利用对比例1的传统固定床反应器,区别在于:在甲基化催化剂床层底部填装氧化铝负载的Mo基催化剂,其中Mo负载的重量含量为5wt%,保护剂用量为30g,形成保护剂床层,在保护剂床层与甲基化催化剂床层之间填充有直径为 $\phi 3$ 的玻璃珠,填充高度为20cm。反应条件与对比例1一致,在添加了保护剂床层后,反应系统内循环氢气相副产物中烯烃和 CO_x (包括CO和 CO_2)浓度降至80ppm以下,反应1000小时运行后甲苯转化率仅下降8%。

[0058] 其中,案例所用的 $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 保护剂的制备方法:取100克的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,等体浸渍16.56克的四水合七钼酸铵,室温干燥后于90℃烘箱干燥10小时,再于500℃高温焙烧5小时,所得粉体经挤条成型得到上述所用的 Al_2O_3 负载的Mo的重量载量为5wt%的保护剂。

[0059] 实施例4

[0060] 利用对比例1的传统固定床反应器,区别在于:(1)所述保护剂为氧化铝负载的Pd基催化剂,其中Pd负载的重量含量为1wt%,(2)在保护剂床层与甲基化催化剂床层之间填充有直径为 $\phi 6\text{mm}$ 的瓷球,填充高度为60cm。反应条件与对比例1一致,在添加了保护剂床层后,反应系统内循环氢气相副产物中烯烃和 CO_x (包括CO和 CO_2)浓度明显下降。

[0061] 其中,案例所用的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 保护剂的制备方法:取100克的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,等体浸渍2.00克的二水合氯化钯,室温干燥后于90℃烘箱干燥10小时,再于400℃高温焙烧5小时,所得粉体经挤条成型得到上述所用的 Al_2O_3 负载的Pd的重量载量为1wt%的保护剂。