

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07C 2/66

B01J 8/26

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94105710.0

[45]授权公告日 1999年4月21日

[11]授权公告号 CN 1043036C

[22]申请日 94.5.24 [24]颁证日 99.4.8

[21]申请号 94105710.0

[73]专利权人 中国石油化工总公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同专利权人 清华大学

中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 金涌 梁五更 汪展文 俞芷青

闵恩泽 何鸣元 达志坚

[56]参考文献

US4992607 1991.12.12 C07C2/66

US5196172 1993.3.23 B01J8/26

审查员 42 09

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 邓颐

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 芳烃烷基化方法及其所用液固循环流化床设备

[57]摘要

一种固体酸催化剂催化的芳烃或其衍生物的烷基化工艺,采用了由液固并流上行反应器、待生催化剂沉降返洗塔、液固并流上行再生器和再生后催化剂沉降返洗塔四个主要装置组成的液固循环流化床,实现了连续的反应-再生,保证了催化剂始终在高活性下运转。本工艺中采用了作为反应原料的芳烃或其衍生物为催化剂的再生液,因而工艺过程大为简化。本工艺适用于不同的烷基化剂和各种不同类型的固体酸催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种固体酸催化剂催化的芳烃或其衍生物的烷基化方法, 其特征在于反应物在一液固并流上行反应器[1] 内与固体酸催化剂接触, 然后经旋流式液固分离器[2] 将液固相分离, 分离出的待生催化剂经沉降返洗塔[3] 进入液固并流上行再生器[4] 与和反应物芳烃或其衍生物为同一物质的再生液接触, 再经旋流式液固分离器[5] 将液固相分离, 分离出的催化剂经沉降返洗塔[6] 返回反应器[1]。

2. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于所说的固体酸催化剂为直径0.05~0.8毫米的颗粒, 在反应器和再生器内由流速为1~15倍于催化剂颗粒终端沉降速度的物料流载带着自下而上运动, 催化剂及其载带物料流的总量应以保持床层空隙率0.68~0.95为宜, 反应和再生后的催化剂随其载带物料流以1~10米/秒的液体线速切向进入旋流式液固分离器。

3. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于所说的反应物与固体酸催化剂的接触是在50~350℃、1~25大气压的条件下进行的。

4. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于所说的再生液与待生催化剂的接触是在70~450℃、1~25大气压的条件下进行的。

5. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于所说的反应物或再生液是分别由一次入口[7, 11] 和二次入口[8, 12] 进入反应器或再生器的。

6. 按照权利要求1所述的方法, 其特征在于所说的待生催化剂或再生后的催化剂在沉降返洗塔[3] 或[6] 中与流速为0.5~5倍于催化剂颗粒终端沉降速度的、自下而上流动的返洗液或洗涤液接触。

7. 按照权利要求6所述的方法, 其特征在于所说的返洗液或洗涤液均与再生液为同一物质。

8. 一种用于权利要求1方法的液固循环流化床设备, 其特征在于

它由液固并流上行反应器[1]、待生催化剂沉降返洗塔[3]、液固并流上行再生器[4]、再生后催化剂沉降返洗塔[6]，以及两个旋流式液固分离器[2,5]组成，下端具有双进料口[7,8]的反应器[1]的上端与分离器[2]连通，下端与沉降返洗塔[6]的下端连通；与反应器[1]平行设置的、下端具有双进料口[11,12]的再生器[4]的上端与分离器[5]连通，下端与沉降返洗塔[3]的下端连通；沉降返洗塔[3]通过其顶部设置的分离器[2]与反应器[1]连通；沉降返洗塔[6]通过其顶部设置的分离器[5]与再生器[4]连通。

9. 按照权利要求8所述的设备，其特征在于所说的反应器[1]和再生器[4]的双进料口处还有一由管式分布器[14]和多孔筛板分布器[15]组合而成的组合式分布器[9]，该分布器的开孔率为2~15%，多孔筛板的开孔率为0.5~5%。

10. 按照权利要求8所述的设备，其特征在于所说的沉降返洗塔[3,6]中设有由波纹形挡板[17]按水平向相互成90°角设置而组合成的组合式内构件[16]，其波纹形挡板的波峰及波谷处均开有孔径为返洗塔径1/20~1/50的孔，开孔率为10~40%。

说明书

芳烃烷基化方法及其所用液固循环流化床设备

本发明是关于烷基化工艺及该工艺过程中所使用的液固循环流化床,更具体地说,是关于以固体酸为催化剂的芳烃或其衍生物的烷基化工艺及该工艺过程中所使用的液固循环流化床连续反应-再生设备。

烷基化是石油化工工业中重要的反应之一,例如,苯与丙烯进行烷基化反应所得的产物是制取苯酚和丙酮的原料;异丁烷和低碳烯烃进行烷基化反应可制得高辛烷值的调和汽油组分;苯与十至十八碳烯进行烷基化反应可制得表面活性剂。早期开发成功的烷基化催化剂为液体的强酸性催化剂,如氢氟酸、硫酸、磷酸、氯化铝、氯化锌等,由于这类催化剂在工业使用中带来了产物中催化剂的分离、废酸的处理、设备的腐蚀、剧毒物质对人体的危害等一系列问题,因而人们转向考虑用固体酸代替液体酸作为烷基化催化剂。

烷基化过程涉及到的固体酸催化剂有:HX、HY、ZSM-5、USY和REHY等沸石分子筛,含卤素的阳离子交换树脂,含卤素的固体超强酸, SO_4/M_xO_y 型固体超强酸, $SO_4/$ 复合氧化物型固体超强酸等。但使用这类固体酸催化剂随之带来的问题是:在烷基化反应过程中由于烯烃的聚合致使催化剂颗粒表面不可避免地出现积炭结焦,进而导致催化剂活性下降,特别是活性较高的催化剂更易在使用中出现活性急剧下降的现象。也就是说,如不采取必要的措施,固体酸催化剂只能在表面积炭的状况下低活性地运转。人们虽然试图用诸如在催化剂中引入VIII族元素、稀土元素等方法来抑制积炭、延长催化剂的使用周期,但效果不明显。

解决问题的另一途径即从工艺着手,对积炭的催化剂采取及时

的再生措施。为了适应这一反应-再生交替进行的工艺需要，开发与之相匹配的工艺装置成为当前固体酸烷基化反应研究的重点 (Vora, B. V. et al., *Tenside Surf. Det.*, 28(4), 287~294, 1991)。据报导，固定床反应器及搅拌釜式反应器已应用于这一反应-再生过程。

在固定床反应器中，当新鲜催化剂的活性在反应过程中下降到一定程度后即将其切换转入再生过程。再生是在原反应器内进行的，当再生介质与待生催化剂接触、脱除积炭等有害物质后，再将再生过程切换为反应过程。如此循环交替实现反应-再生的“连续”进行，该中试规模的工艺过程已为美国UOP公司提出 (USP5, 012, 021)。但由于要考虑到两过程间的间隔过程以及必需的备用反应器，因此整个反应-再生体系需由3~4个或更多个反应器组成。

采用搅拌釜式反应器时的情况与固定床反应器相似：新鲜催化剂颗粒在搅拌釜内与原料液接触进行液固催化反应，当催化剂活性降至一定程度后将反应原料与产品的混合液排出釜外，向反应釜内注入催化剂的再生淋洗液，釜中进行再生过程，催化剂再生后再切换成反应过程，通过这样的反复轮流切换完成反应-再生的交替过程。

总之，无论是在固定床反应器中还是在釜式反应器中进行的反应-再生过程实际上都是在间歇式的状况下进行的，其反应周期取决于催化剂的失活速率。对于易失活的催化剂而言，频繁的交替切换显然存在下述缺点：操作繁琐；设备投资量大；原料液与再生液在切换时的不必要损耗；间歇操作的低生产效率，而最为突出的缺点是整个反应都是在催化剂的活性逐渐降低的状态下，甚至是在始终低活性的状态下进行的。

本发明人进行的液固循环流化床的冷态试验结果(化工学报, 44(6), 666~676, 1993)表明上述液固非均相催化反应可以在循环流化床体系中连续进行, 该项结果提供了操作过程的流动行为规律和流体力学参数, 为本发明的实施提供了理论根据。

本发明的目的是提供一种使用固体酸催化剂的、实现反应-再生连续进行的、芳烃或其衍生物的烷基化工艺。

本发明的另一个目的是提供一种能确保烷基化过程在固体酸催化剂存在下高转化率地连续进行的液固循环流化床设备。

本发明提供的烷基化工艺, 如图1所示, 是反应物在一液固并流上行反应器[1]内与固体酸催化剂接触, 然后经旋流式液固分离器[2]将液固相分离, 分离出的待生催化剂经沉降返洗塔[3]进入液固并流上行再生器[4]与和反应物芳烃或其衍生物为同一物质的再生液接触, 再经旋流式液固分离器[5]将液固相分离, 分离出的催化剂经沉降返洗塔[6]返回反应器[1], 从而完成连续的反应-再生过程。

本发明提供的用于在固体酸催化剂存在下进行连续反应-再生的液固循环流化床设备的构成如图1所示, 下端具有双进料口[7, 8]的液固并流上行反应器[1]的上端与旋流式液固分离器[2]连通, 下端与沉降返洗塔[6]的下端连通; 与反应器平行设置的、下端具有双进料口[11, 12]的液固并流上行再生器[4]的上端与旋流式液固分离器[5]连通, 下端与沉降返洗塔[3]的下端连通; 沉降返洗塔[3]通过其顶部设置的旋流式液固分离器[2]与反应器[1]连通; 沉降返洗塔[6]通过其顶部设置的旋流式液固分离器[5]与再生器[4]连通。

按照本发明提供的烷基化工艺, 反应-再生连续过程是这样完成的, 如图1所示, 按反应配比混合好的反应物分两路分别由一次入口

[7]和二次入口[8]由计量泵泵入，由一次入口进入的物料流使催化剂颗粒处于循环床状态，由二次入口进入的物料流则用来改变催化剂入口端的阻力从而调节催化剂的循环量。物料经组合式分布器[9]进入液固并流上行反应器[1]，在反应器中与直径0.05~0.8毫米的固体酸催化剂颗粒接触以使烷基化反应进行，反应物与催化剂的总物料量应以保持床层空隙率0.68~0.95为宜，在温度为50~350℃、压力为1~25大气压的条件下，催化剂在流速为1~15倍于催化剂颗粒终端沉降速度的反应物和产物的载带下在反应器内自下而上运动，最后离开反应器以1~10米/秒的液体线速切向进入旋流式液固分离器[2]，分离出的液相产物(含极少量未转化反应物)由产物出口[10]进入产物储罐，而待生的催化剂颗粒则进入沉降返洗塔[3]，在该塔内待生催化剂与流速为0.5~5倍于催化剂颗粒终端沉降速度的、自下而上流动的与反应物芳烃或其衍生物为同一物质的返洗液接触以洗掉待生催化剂表面的吸附物质，最后，待生催化剂进入液固并流上行再生器[4]。与此同时，与反应物芳烃或其衍生物为同一物质的再生液分两路分别由一次入口[11]和二次入口[12]由计量泵泵入，由一次入口进入的再生液流使待生催化剂颗粒处于循环床状态，由二次入口进入的再生液流则用来改变待生催化剂入口端的阻力从而调节待生催化剂的循环量。再生液经组合式分布器[9]进入再生器与待生催化剂颗粒接触以除去待生催化剂表面上的积炭，再生液与待生催化剂的总物料量应以保持床层空隙率0.68~0.95为宜，在温度为70~450℃、压力为1~25大气压的条件下，待生催化剂在流速为1~15倍于催化剂颗粒终端沉降速度的再生液的载带下在再生器内自下而上运动，最后离开再生器以1~10米/秒的液体线速切向进入旋流式液固分离器[5]，分离出的再生液由再生液出口[13]进入再生液储罐，

而催化剂颗粒则进入沉降返洗塔[6]，在该塔内催化剂与流速为0.5~5倍于催化剂颗粒终端沉降速度的、自下而上流动的与反应物芳烃或其衍生物为同一物质的洗涤液接触以进一步除去催化剂表面上的积炭，最后催化剂返回到液固并流上行反应器[1]，从而完成催化剂在反应器与再生器中的循环流动，保证了烷基化过程的反应-再生连续进行，进而保证了催化剂始终在高活性下的连续运转。

本发明提供的芳烃或其衍生物的烷基化工艺实现了连续反应-再生的固体酸催化烷基化过程，由于反应-再生是在循环流态下进行的，因而保证了催化剂始终在高活性下的运转。该工艺适用于不同的烷基化剂，如直链部分含有五至二十个碳原子的烷基化剂，也适用于各种不同类型的固体酸催化剂。在本工艺过程中由于反应物和再生液均分两路进入装置，因此通过调节两路物料的进料量比即可控制反应器和再生器中的总物料量和催化剂的含量，进而控制反应的转化率和待生催化剂的再生效率。在本工艺过程中，返洗液、再生液和洗涤液均采用与反应物芳烃或其衍生物同一的物质，既减少了后续过程的分离工序、简化了工艺，又可避免反应物以外的再生液等对反应体系的污染。

按照本发明提供的用于在固体酸催化剂存在下进行连续反应-再生的液固循环流化床设备，如图1所示，由四个主要部分构成：液固并流上行反应器[1]、待生催化剂沉降返洗塔[3]、液固并流上行再生器[4]、再生后催化剂沉降返洗塔[6]，该四装置相互平行、垂直设置。反应器的上端与旋流式液固分离器[2]连通，下端与沉降返洗塔[6]的下端连通；再生器的上端与旋流式液固分离器[5]连通，下端与沉降返洗塔[3]的下端连通；沉降返洗塔[3]通过其顶部设置的旋

流式液固分离器 [2] 与反应器连通; 沉降返洗塔 [6] 通过其顶部设置的旋流式液固分离器 [5] 与再生器连通。反应器和再生器的底部各自设有两个物料入口 [7] 和 [8]、[11] 和 [12] 和一个组合式分布器 [9], 该分布器由管式分布器 [14] 和多孔筛板分布器 [15] 组合而成, 其结构如图 2 所示, 该分布器的开孔率为 2~15%, 多孔筛板的开孔率为 0.5~5%, 由两个入口进入的物料分别经该组合分布器的管内及管间进入反应器或再生器。在沉降返洗塔 [3] 和 [6] 中均有为增强液固接触而设置的组合式内构件 [16], 该内构件由波纹形挡板 [17] 按水平向相互成 90° 角设置而组合成, 采用波纹形挡板以外的其它形式的挡板例如平板形、脊形等挡板组合也可, 其结构如图 3 所示。在该波纹形挡板的波峰及波谷处均开有一定大小的孔供液体与固体的流动, 其孔径为返洗塔塔径的 $1/20 \sim 1/50$, 开孔率为 10~40%。在沉降返洗塔 [3] 和 [6] 的下部各设有一液体物料入口 [18] 以供返洗液和洗涤液进入塔内。在沉降返洗塔底与反应器或再生器交接处设有一控制阀 [19]。

本发明提供的液固循环流化床设备实现了固体酸催化烷基化的反应-再生连续过程, 保证了催化剂始终在高活性下的运转。同时由于反应器中的流动近似乎推流, 因而转化率高, 反应体系温度均一旦易于控制。由于反应器和再生器下端均设置了双入口, 因而反应的转化率及待生催化剂的再生效率均可通过调节两入口各自的流量而予以控制。本设备中选用了旋流式液固分离器, 由该分离器的固有结构提供的离心作用, 加之物料沿切向进入, 使得液固相的分离得以高速高效地进行。由于沉降返洗塔内设置了组合式的内构件, 特别是其中采用了波纹形挡板使得塔内的返洗液、洗涤液与催化剂固体

颗粒充分接触,增强了洗涤效果,为进入反应器的催化剂提供了一个尽可能清洁的表面。

附图1是本发明提供的反应-再生连续化的烷基化工艺及其所用的液固循环流化床示意图。

附图2是反应器与再生器中所设置的组合式分布器结构示意图。

附图3是沉降返洗塔内构件结构示意图。

附图4是本发明提供的液固循环流化床反应器与现有技术的连续搅拌釜式反应器中催化剂活性系数测试结果。

下面的实例将对本发明提供的工艺及设备予以进一步说明,但并不因此而限制本发明。

实例1

本实例说明:本发明的工艺能在长时间连续运转中保持反应物的高转化率。

在负载Y型分子筛催化剂的存在下,十二烯与苯按照图1所示的工艺进行烷基化反应。反应器及再生器内径相同,高径比均为10:1,在反应温度为110~120℃、再生温度为135~145℃、反应器及再生器压力为4.5~6.0大气压、反应物及再生液的流速为10立升/时的条件下,连续运转200小时,十二烯出口转化率始终保持99.9%不变。

表1列出了用本工艺及以氢氟酸为催化剂进行烷基化所得烷基苯的产物分布(重%)比较。由表中数据可知:本发明工艺所得产物中有较高的2-取代物及3-取代物含量。而2-取代物含量的增加将提高最终洗涤产品的生物降解能力;3-取代物含量的增加将提高最终洗涤产品的洗涤能力,也就是说,用本发明的工艺进行烷基化所得到的产物分布有其独特之处。

表1

	2-取代物	3-取代物	4-取代物	5-取代物	6-取代物
HF工艺	20	17	16	23	24
本发明	50	24	13	8	5

实例2

本实例说明：本发明的液固循环流化床反应器较现有技术的连续搅拌釜式反应器更能使催化剂发挥其催化活性。

在负载Y型分子筛催化剂的存在下，十二烯与苯分别在液固循环流化床反应器及连续搅拌釜式反应器中进行烷基化反应，反应压力为3大气压，反应结果如图4所示。图中实线为釜式反应器的结果，虚线为流化床反应器的结果，曲线(1)、(2)、(3)分别是在反应温度为70℃、80℃、90℃下得到的。

由图可知：在釜式反应器中虽然催化剂的活性系数在初始的瞬间能有很高的值，但其急速下降的趋势是极其明显的；与此相反，在流化床反应器中虽然催化剂在初始时的活性系数只有0.8左右，但该值居高不下，长期稳定地保持着。

说明书附图

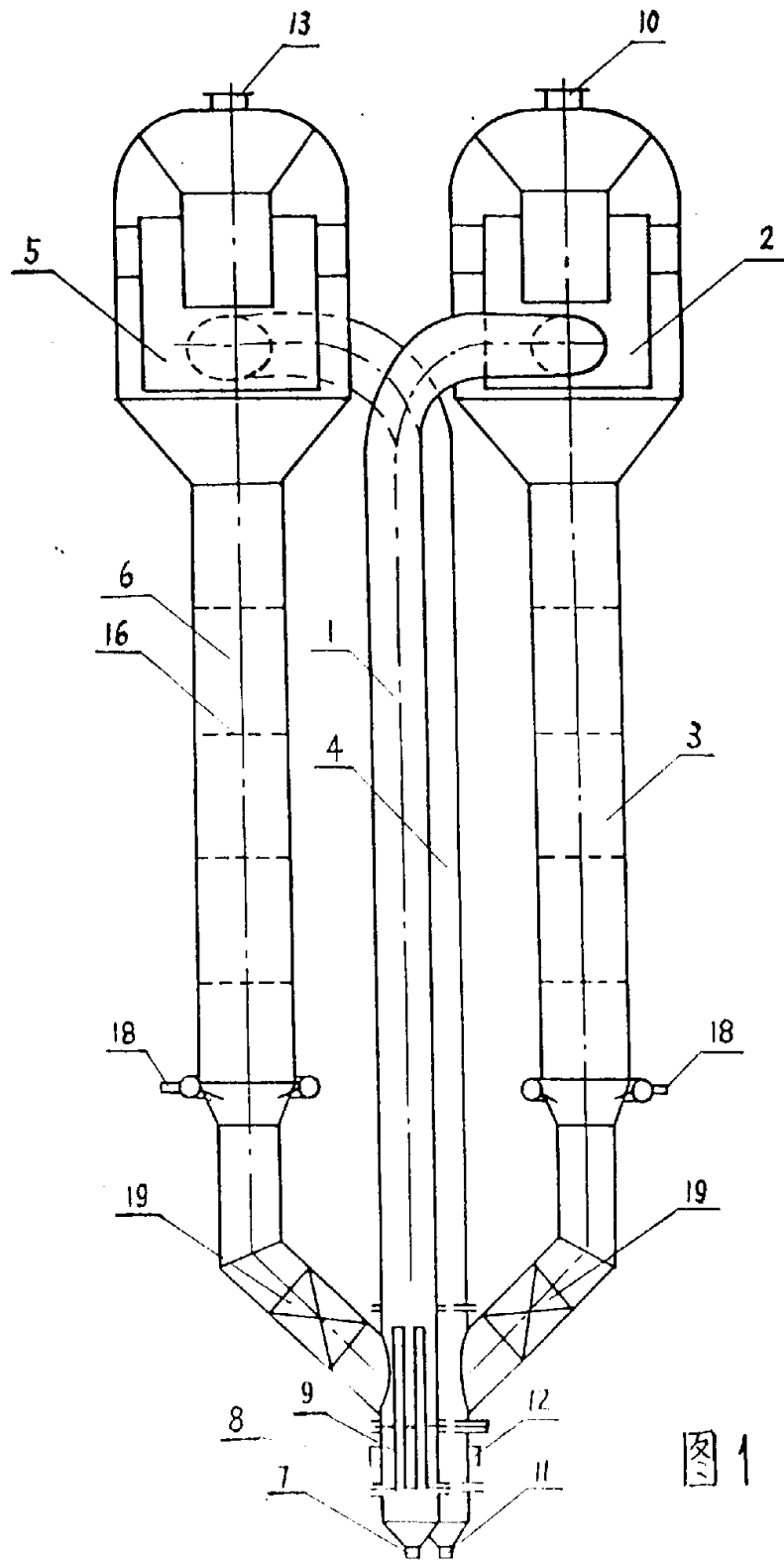


图 1

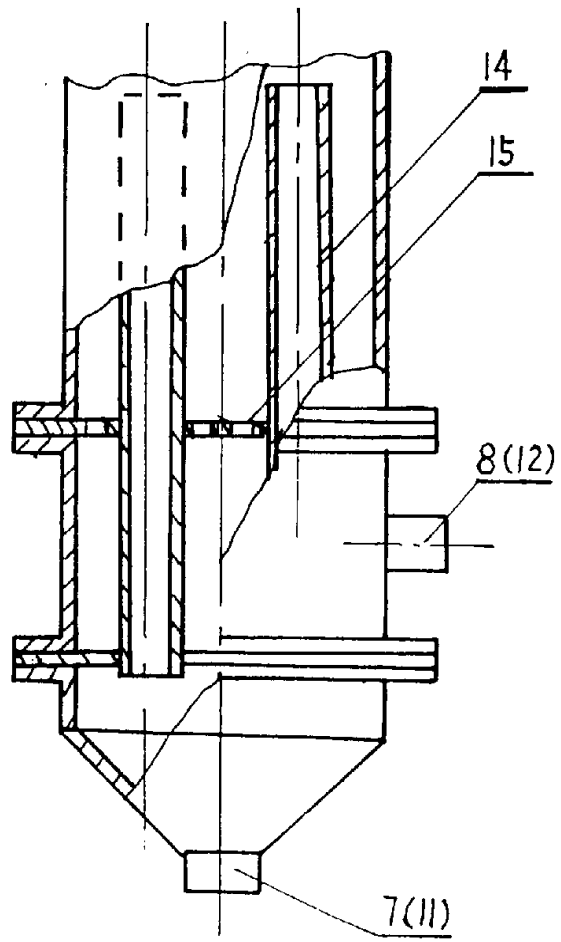


图 2

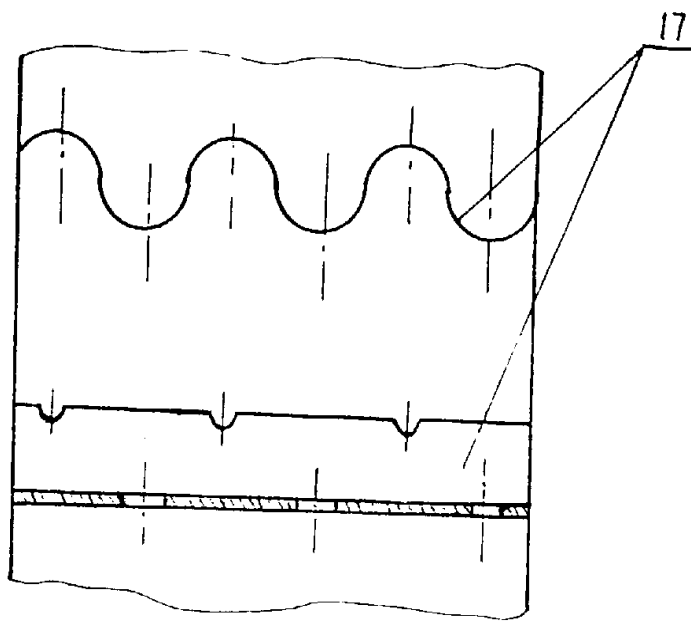


图 3

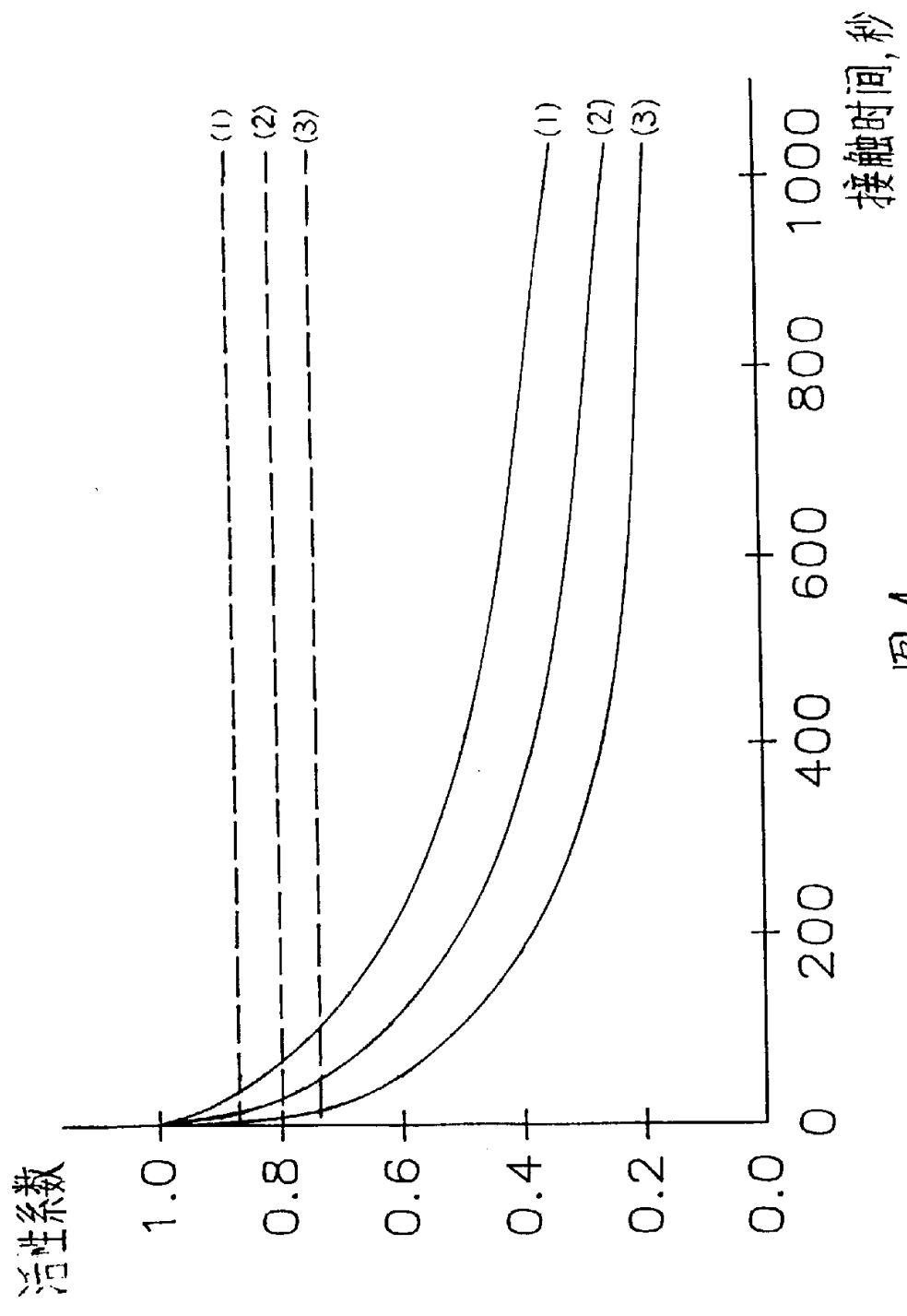


图 4