



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111072458 A

(43)申请公布日 2020.04.28

(21)申请号 201910925036.3

(22)申请日 2019.09.27

(30)优先权数据

2018/07015 2018.10.22 ZA

(71)申请人 南非沙索有限公司

地址 南非豪登省

(72)发明人 A·S·恩都 N·P·马克古巴

J·P·德维利尔斯

(74)专利代理机构 北京龙双利达知识产权代理

有限公司 11329

代理人 张欣 毛威

(51)Int.Cl.

C07C 41/06(2006.01)

C07C 43/04(2006.01)

B01J 31/06(2006.01)

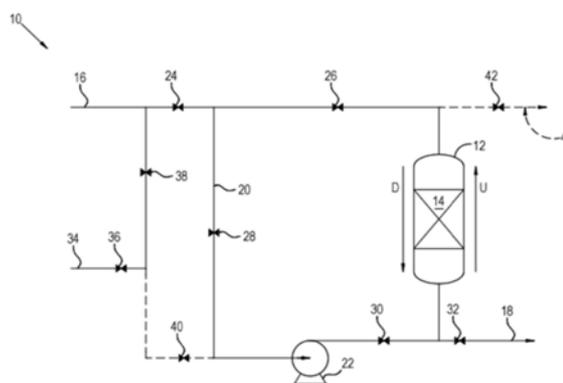
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

费托衍生物流的醚化

(57)摘要

一种用于醚化包含烃的费托衍生物流(16)的方法(10),包括:在醚化试剂(34)存在下,使所述费托衍生物流(16)沿向下流动方向D流过具有溶胀的大网状树脂催化剂(14)床或本体的反应器(12),以醚化所述费托衍生物流(16)中的一种或多种叔烯烃;监测所述方法(10)的一个或多个预定操作条件;和不时地,使液体流以0.5cm/s或更高的表观速度沿向上流动方向U经过所述反应器(12),其时机取决于所述一个或多个操作条件。



1. 一种用于醚化包含烃的费托衍生物流的方法,所述方法包括:

在醚化试剂存在下,使所述包含烃的费托衍生物流沿向下流动方向流过具有溶胀的大网状树脂催化剂床或本体的反应容器,以醚化所述包含烃的费托衍生物流中的一种或多种叔烯烃;

监测所述方法的一个或多个预定操作条件;和

不时地,使液体流以0.5cm/s或更高的表观速度沿向上流动方向经过所述反应容器,其时机取决于所述一个或多个操作条件。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述液体流沿所述向上流动方向的表观速度大于0.75cm/s或大于1cm/s。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中沿所述向上流动方向经过所述反应容器的所述液体流包括或者是所述包含烃的费托衍生物流,或者包括或者是甲醇或乙醇。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述包含烃的费托衍生物流包括至少一种直链 α -烯烃。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述直链 α -烯烃选自由1-戊烯、1-己烯、1-辛烯及其任何组合组成的组。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中所述直链 α -烯烃是1-己烯,其中所述1-己烯以一定浓度存在于所述包含烃的费托衍生物流中,所述浓度在所述包含烃的费托衍生物流的总质量流量的约45wt%至约70wt%的范围内。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种预定操作条件是时间经过或时间期限、所述反应容器中压降的增加、所述反应容器中转化的下降、通过应变仪测量的所述反应容器的机械变形、或其任何组合。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述预定操作条件是时间经过或时间期限。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述时间经过或所述时间期限是每天或每周。

10. 根据权利要求1所述的方法,其包括监测所述包含烃的费托衍生物流中的水含量,并且当所述包含烃的费托衍生物流中的水含量高于预定水平时,暂停或停止所述包含烃的费托衍生物流通过所述反应容器的向下流动,并将甲醇流沿向上流动方向送进并通过所述反应容器。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述甲醇流沿所述向上流动方向流动的表观速度为0.75cm/s或更高。

12. 根据权利要求10的方法,其中将所述甲醇流以所述反应容器的内部体积的约1至约5倍的体积送进所述反应容器中。

费托衍生物流的醚化

技术领域

[0001] 本发明涉及包含烃的费托 (Fischer-Tropsch) 衍生物流的醚化。更具体地,本发明涉及一种用于醚化包含烃的费托衍生物流的方法。

背景技术

[0002] 从费托产物流中分离纯化学产品表现出了一些独特的挑战。它们都与费托反应器中产生的大量的不同化合物有关。虽然费托产品的大部分包含直链烷烃和 α -烯烃,但也有支链烷烃和烯烃、醇、酮、醛、一元羧酸、芳烃、酯和醚。这些分子的碳数分布很广。

[0003] 需要诸如1-己烯和1-辛烯的直链 α -烯烃作为用于聚乙烯生产的共聚单体。1-己烯和1-辛烯用于生产直链低密度聚乙烯。1-己烯也可用于生产高密度聚乙烯。1-戊烯也可用于这些应用或用于生产杀虫剂。 α -烯烃的常规途径是借助于乙烯的低聚反应。常规的直链 α -烯烃生产原料的产品构成包括高浓度的1-丁烯和更高浓度的 α -烯烃,它们不如1-己烯和1-辛烯那样可销售。因此,有动机从费托物流中回收1-己烯和1-辛烯等成分。

[0004] 已知存在于从费托产物流分离的 α -烯烃中的叔烯烃,即一个碳原子与三个其他碳原子键合并通过双键与这些碳原子之一键合的烯烃,可以通过使用醇醚化、然后蒸馏,与 α -烯烃分离。大网状或大孔树脂用作醚化反应中的催化剂载体。还已知大网状树脂根据它们所暴露于其中的化学物质(例如溶剂)而溶胀。例如,据报道,安伯来特 (Amberlite) (商品名) 大网状树脂根据产品和介质而溶胀5%-100%。溶胀度还取决于大网状树脂聚合物中的交联度。已有报道,溶胀高达原始体积的200%。通常需要一定程度的溶胀以确保所需的催化剂活性,因为它影响催化剂的颗粒内面积,并影响活性部位的可接近性。

[0005] 在典型的应用中,例如甲基叔丁基醚 (methyl tert-butyl ether, MTBE) 合成,现有技术中采用的方法是在加料之前对大网状树脂催化剂进行预溶胀,和/或在容器的自由空间中留出可用空间,以适应由于催化剂使用期间催化剂溶胀而增加的催化剂体积。然而,溶胀的催化剂颗粒仍然聚集在一起。此外,使用溶胀催化剂的部分填充反应器具有其他潜在的不良影响,例如限制反应器生产率和限制进料的转化。

[0006] 除其他之外,溶胀导致催化剂颗粒的接触表面处的颗粒尺寸的增加和变形,如果使用填充床,则降低床空隙率。在醚化过程中,大网状树脂催化剂的溶胀不限于最初暴露于溶剂中;随着树脂催化剂珠粒吸附杂质(其中可能包括水),并且随着树脂本身随时间降解,这些树脂催化剂珠粒在其寿命期间继续溶胀。特别地,就复杂的费托衍生的醚化进料而言,发明人已经观察到大网状树脂催化剂溶胀在很大程度上是不可逆的并且持续超出预期。

[0007] 期望一种用于醚化包含烃的费托衍生物流的方法,所述方法采用随时间溶胀的大网状树脂催化剂,但能够适应催化剂溶胀而没有上述有害影响。

发明内容

[0008] 根据本发明,提供了一种用于醚化包含烃的费托衍生物流的方法,所述方法包括:

[0009] 在醚化试剂存在下,使所述包含烃的费托衍生物流沿向下流动方向流过具有溶胀

的大网状树脂催化剂床或本体的反应容器,以醚化所述包含烃的费托衍生物流中的一种或多种叔烯烃;

[0010] 监测所述方法的一个或多个预定操作条件;和

[0011] 不时地,使液体流以0.5cm/s或更高的表观速度沿向上流动方向通过所述反应容器,其时机取决于所述一个或多个操作条件。

[0012] 所述液体流沿所述向上流动方向的表观速度可以大于0.75cm/s,更优选大于1cm/s。

[0013] 通常,所述液体流沿所述向上流动方向的表观速度不超过2cm/s或5cm/s或10cm/s。

[0014] 所述醚化试剂可以是醇。所述醇可以是甲醇和/或乙醇。优选地,所述醇是甲醇。

[0015] 沿所述向上流动方向经过所述反应容器的所述液体流可以包括或者可以是所述包含烃的费托衍生物流,或者可以包括或者可以是甲醇或乙醇。优选地,沿所述向上流动方向经过所述反应容器的所述液体流是所述包含烃的费托衍生物流。

[0016] 当沿所述向上流动方向经过所述反应容器的所述液体流是所述包含烃的费托衍生物流时,所述方法可以因此包括不时地逆转正常操作模式,在所述正常操作模式中,所述包含烃的费托衍生物流沿向下流动方向流过所述反应容器,从而使得所述包含烃的费托衍生物流沿向上流动方向流过所述反应容器。

[0017] 所述方法可以包括暂停或停止所述包含烃的费托衍生物流通过所述反应容器的向下流动,然后例如通过循环泵,使得所述包含烃的费托衍生物流沿所述向上流动方向穿过所述反应容器。因此,所述包含烃的费托衍生物流可以沿所述向上流动方向循环通过所述反应容器一段时间。

[0018] 所述包含烃的费托衍生物流可以包括至少一种直链 α -烯烃。所述直链 α -烯烃可以选择自由1-戊烯、1-己烯、1-辛烯及其任何组合组成的组。优选地,所述直链 α -烯烃是1-己烯。所述1-己烯可以以一定浓度存在于所述包含烃的费托衍生物流中,所述浓度在所述包含烃的费托衍生物流的总质量流量的约45wt%至约70wt%的范围内。

[0019] 所述包含烃的费托衍生物流可包含浓度为约10ppm至约1000ppm的水。优选地,所述包含烃的费托衍生物流包含浓度小于约100ppm的水。

[0020] 所述包含烃的费托衍生物流可以包含2-甲基-2-戊烯,其浓度为所述包含烃的费托衍生物流的总质量流量的约2wt%至约6wt%,例如所述包含烃的费托衍生物流的总质量流量的约4wt%。

[0021] 所述包含烃的费托衍生物流可以包含除1-己烯以外的己烯异构体,其浓度为所述包含烃的费托衍生物流的总质量流量的约10wt%至约30wt%。

[0022] 所述一种或多种预定操作条件可以是时间经过或时间期限、所述反应容器中压降的增加、所述反应容器中转化的下降、通过应变仪测量的所述反应容器的机械变形、或其任何组合。优选地,所述预定操作条件是时间经过或时间期限。所述时间经过或所述时间期限是每天或每周。优选地,所述时间经过或所述时间期限是每周。

[0023] 所述液体流通过所述反应容器的向上流动可以进行约5分钟至约60分钟的时间,优选地,约10分钟至约40分钟的时间,更优选地,约20分钟至约30分钟的时间。

[0024] 所述方法可以包括监测所述包含烃的费托衍生物流中的水含量。当所述包含烃的

费托衍生物流中的水含量高于预定水平,例如1000ppm的水平时,所述方法可以包括暂停或停止所述包含烃的费托衍生物流通过所述反应容器的向下流动,并将甲醇流沿向上流动方向送进并通过所述反应容器。通常,所述方法包括在将所述甲醇流沿向上流动方向送进并通过所述反应容器之前,首先排出所述反应容器的液体。

[0025] 所述甲醇流沿所述向上流动方向流动的表现速度为0.75cm/s或更高。通常,所述甲醇流沿所述向上流动方向的流动小于2cm/s。

[0026] 所述甲醇流可以再循环通过所述反应容器,或者可以以直流方式穿过所述反应容器。优选地,所述甲醇流以直流方式穿过所述反应容器,即所述反应容器用甲醇冲洗,而不使甲醇再循环通过所述反应容器。

[0027] 所述甲醇流可以以所述反应容器内部体积的约1至约5倍的体积送进所述反应容器,优选为所述反应容器的内部体积的约2至约4倍,例如所述反应容器的内部体积的约3倍。

[0028] 通常,所述反应容器的内部体积为约40m³至约60m³,例如约50m³。因此,通常,送进所述反应容器的甲醇体积为约40m³至约250m³,优选地,约100m³至约200m³,例如约150m³。

附图说明

[0029] 图1是根据本发明的用于醚化包含烃的费托衍生物流的方法的示意图。

具体实施方式

[0030] 现在将参考单独的示意图,通过实施例描述本发明,该示意图示出了根据本发明的用于醚化包含烃的费托衍生物流的方法。

[0031] 参考附图1,附图标记10总体表示根据本发明的用于醚化包含烃的费托衍生物流的方法。该方法10包括部分填充有大网状树脂催化剂14床或本体的醚化反应器12、费托衍生的烃进料流16、产物流18、循环管线20、循环泵22和甲醇管线34。如图1所示,多个阀门24,26,28,30,32,36,38,40和42也设置在流动管线中。

[0032] 在方法10的正常操作模式中,阀门24,26和32打开,阀门28和30关闭,阀门36和38也打开,以便将来自甲醇管线34的作为醚化试剂的甲醇添加到费托衍生的烃进料流16中。费托衍生的烃进料流16包括所需的1-己烯产物,并且连同甲醇管线34中添加的甲醇,沿向下方向D流过醚化反应器12。在醚化反应器12中,在甲醇管线34中添加的甲醇的存在下,在大网状树脂催化剂14上,醚化接近于费托衍生的烃进料流16中所需的1-己烯产物的沸腾组分,特别是叔烯烃。将含有至少一些残余甲醇、在醚化反应器12中形成的醚和所需的1-己烯产物的产物流18从醚化反应器12中排出,并送至下游工序(未示出),其中所需的1-己烯产物通常通过蒸馏方式从醚和残余甲醇中分离出。

[0033] 当进行方法10时,存在于费托烃进料流16中的水和痕量组分,例如1-甲基-2-戊烯和己烯的异构体,可以使大网状树脂催化剂14溶胀,导致催化剂颗粒聚集在一起,这引起窜流,限制反应器的生产率并限制反应物的转化。

[0034] 根据本发明的一个实施例,当达到预定的时间期限时,例如每周一次,通过关闭阀门24和32,暂停或停止费托衍生的烃进料流16通过醚化反应器12的正常向下流动D。阀门36和38也是关闭的,使得来自甲醇管线34的甲醇不被添加到费托衍生的烃进料流16中。阀门

40保持关闭,阀门26保持打开。然后打开阀门28和30,并调试循环泵22。然后,醚化反应器12中的烃存量通过醚化反应器12沿向上方向U再循环20至30分钟。通过使烃存量沿向上流动方向U循环通过醚化反应器12,导致窜流的大网状树脂催化剂14的聚集得到逆转。一旦20至30分钟的烃存量通过醚化反应器12的向上流动结束,则泵22停止工作,阀门28和30关闭,阀门24,32,36和38打开,使得费托衍生的烃进料流16和来自甲醇管线34的甲醇沿向下流动方向D通过醚化反应器12的正常流动重新开始。

[0035] 在本发明的另一个实施例中,当醚化反应器12中的大网络树脂催化剂14暴露于费托衍生的烃进料流16中异常量的水时,通过关闭阀门24和32,暂停或停止费托衍生的烃进料流16通过醚化反应器12的正常向下流动D。如将理解的,此时,常闭阀28仍将关闭。阀门38也关闭,阀门40,30和42打开,使得来自甲醇管线34的甲醇经由循环泵22沿向上流动方向U以直流方式被送进并通过醚化反应器12,并随同醚化反应器12中的任何烃存量作为废物流44排出。沿向上流动方向U送进并通过反应器12的来自甲醇管线34的甲醇体积是醚化反应器12的体积的三倍。通过将来自甲醇管线34的甲醇沿向上流动方向U泵送通过醚化反应器12,醚化反应器12被冲洗,并且例如由于过度暴露于水而导致的大网状树脂催化剂14的溶胀被部分逆转并且催化剂活性至少在一定程度上被恢复。一旦来自甲醇管线34的所需体积的甲醇已经沿向上流动方向U泵送通过醚化反应器12,则泵22停止工作,阀门30,40和42关闭,阀门24,32和38打开(此时阀门36仍将打开,且此时阀门28仍将关闭),使得费托衍生的烃进料流16和来自甲醇管线34的甲醇沿向下流动方向D通过醚化反应器12的正常流动重新开始。

[0036] 如图1所示,本发明的方法有利地且惊奇地逆转了大网状树脂催化剂14的至少部分溶胀。如图1所示,本发明的方法还逆转了醚化反应器12中的导致窜流的大网状树脂催化剂14的聚集。通过根据本发明的一个实施例周期性地再循环通过醚化反应器12的烃存量,或者通过根据本发明的另一个实施例将来自甲醇管线34的甲醇泵送通过醚化反应器12,逆转了有限程度的溶胀,可以逆转窜流,可以延长大网状树脂催化剂14的寿命并且可以使其保持连续,可以保持方法10中醚化反应器12的有效操作。

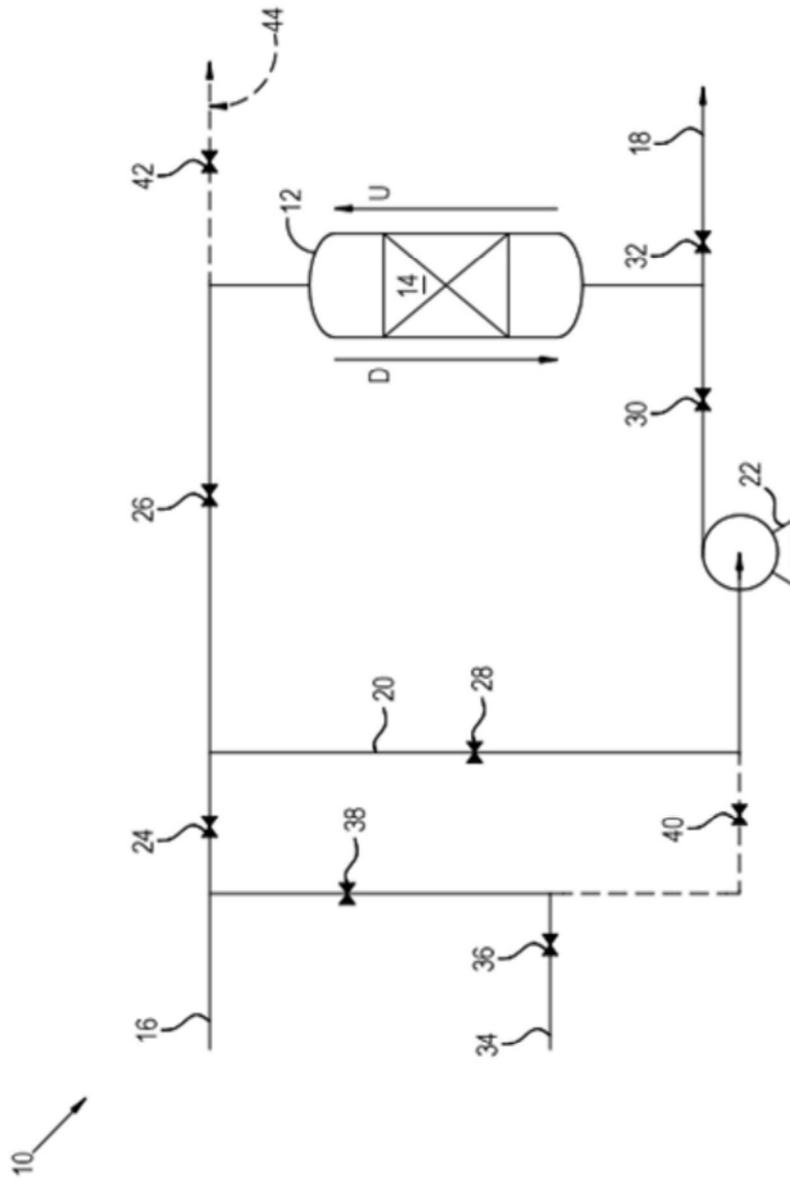


图1