



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103664488 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210324563. 7

(22) 申请日 2012. 09. 05

(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 孔德金 郑均林 李旭光 邹薇

(51) Int. Cl.

C07C 15/08 (2006. 01)

C07C 2/88 (2006. 01)

C07C 7/148 (2006. 01)

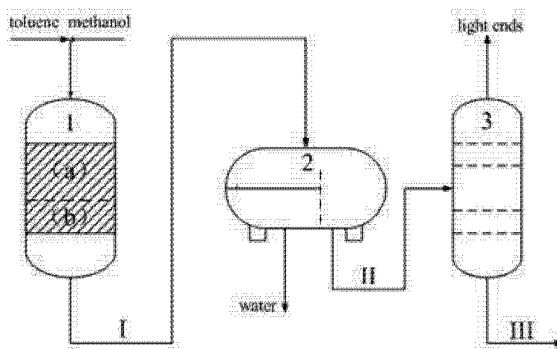
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,主要解决以往技术中存在芳烃产品中存在含氧化合物杂质的问题。本发明通过采用包括以下步骤:a) 苯或甲苯、甲醇混合原料通过复合床反应器中,与复合催化剂接触,生成物流 I ;b) 物流 I 经过换热和冷却后进入油水分离器,下层副产水排放至界外,上层油相溢流至下游,作为物流 II ;c) 物流 II 进入汽提塔,轻组分通过塔顶排至界外,重组分作为物流 III,并入芳烃联合装置中,分离出对二甲苯的技术方案,较好地解决了该问题,可用于苯或甲苯等芳烃与甲醇的烷基化反应生产混合二甲苯或对二甲苯的工业生产中。



1. 一种脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,包括以下步骤:

a) 在温度 $350^{\circ}\text{C} \sim 480^{\circ}\text{C}$ 、重量空速为 $0.5 \sim 5$ 小时⁻¹、压力为 $0.1 \sim 3\text{MPa}$ 条件下,苯或甲苯和甲醇混合原料通过复合床反应器中,与复合催化剂接触,反应生成物流 I;

b) 物流 I 经过换热和冷却后,进入油水分离器,分离后的下层副产水相排放至界外,上层油相溢流至下游,作为物流 II;

c) 物流 II 进入汽提塔,分离的 C_6 以前轻组分通过塔顶排至界外,塔釜得到的 C_6 及其以后重组分,作为物流 III,并入芳烃联合装置中,分离出对二甲苯;

其中,复合催化剂为甲基化催化剂和含氧化合物脱除催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,其特征在于物流 III 中的醇类、酮类、醛类和羧酸类含氧化合物的重量含量均小于 0.5ppm 。

3. 根据权利要求 1 所述的脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,其特征在于物流 II 中的酮类和羧酸类含氧化合物的重量含量均小于 0.5ppm 。

4. 根据权利要求 1 所述的脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,复合床反应器中自上而下分别装填甲基化催化剂和含氧化合物脱除催化剂,两者的重量比为 $1:9 \sim 9:1$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,其特征在于汽提塔的塔顶温度为 $110 \sim 130^{\circ}\text{C}$,塔顶压力为 $0.4 \sim 0.6\text{MPa}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,其特征在于步骤 c) 中,分离的 C_6 以前轻组分包含 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的烷烃、烯烃,以及乙醛和甲醇含氧化合物。

7. 根据权利要求 1 所述的脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,其特征在于步骤 c) 中,塔釜得到的 C_6 及其以后重组分包括 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ 的芳烃、烷烃和烯烃。

8. 根据权利要求 1 所述的脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,其特征在于甲基化催化剂,以重量百分含量计,包括以下组分:(a) $40\% \sim 90\%$ ZSM-5 沸石或 MCM-22 沸石分子筛中的至少一种;(b) $0.01 \sim 5.0\%$ 的 MgO 、 La_2O_3 、 CaO 和 SiO_2 中的至少一种;(c) $15 \sim 80\%$ 的氧化硅或氧化铝粘结剂。

9. 根据权利要求 1 所述的脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,其特征在于含氧化合物脱除催化剂,以重量百分含量计,包括以下组分:(a) $10\% \sim 95\%$ La_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 和 Cr_2O_3 中的至少一种;(b) $5 \sim 90\%$ 的氧化硅或氧化铝粘结剂。

脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,特别是关于一种能够将苯或甲苯与甲醇甲基化反应产物中的副产醇类、醛类、酮类和羧酸类杂质脱除的方法。

背景技术

[0002] 对二甲苯是非常重要的石油化工基本有机原料,在聚酯纤维、医药、农药、染料及溶剂等领域均有极其广泛的用途。目前,全球的PX生产能力已经超过3000万吨/年,并且产能仍在持续快速增长,预计到2011年生产能力将超过4000万吨,其中亚洲的生产能力和消费需求位居世界第一,2011年,亚洲对PX的需求预计将达到近2400万吨。而中国作为世界上最重要的对二甲苯生产及消费国,至2011年需求量将达到992万吨,产能则将达到880万吨以上。

[0003] 工业三苯中以甲苯的来源最为充足,但其工业用途远不如二甲苯,因此造成甲苯相对过剩;近年来,国内煤化工产业快速发展,汽油中芳烃含量指标不断降低,苯产品也出现了过剩的趋势;而对二甲苯在聚酯纤维、医药、农药、染料及溶剂等领域均有极其广泛的用途,但该产品在裂解汽油中仅占4.2%,重整油中为7.5%,C₈混合芳烃中为22-26%,产量严重不足。因此,将甲苯和苯最大限度地转化成市场需求旺盛的、高附加值的对二甲苯一直是石油化工技术中一个重要的研究方向。

[0004] 将甲苯转化为二甲苯,再将二甲苯通过分离与异构化转化为对二甲苯这一过程,一直是对二甲苯生产的主要方法。其中将甲苯转化为二甲苯的传统方法是甲苯歧化工艺,为了有效利用碳九以上重芳烃资源而发展为甲苯歧化与重芳烃烷基转移工艺。目前,几乎所有厂家都已经摒弃了纯甲苯进料的歧化工艺,而代之以能处理重芳烃的烷基转移工艺。近年来实现工业化的甲苯制二甲苯工艺,还有甲苯选择性歧化工艺,该技术的优势在于能生产富含对二甲苯的二甲苯产品,因此大幅降低了分离及异构化过程的能耗和物耗,适合甲苯资源充足而重芳烃处理压力相对较低的企业。与上述两种甲苯制二甲苯过程相比,甲苯或苯与甲醇烷基化是经济效益更大的对二甲苯生产新工艺,能最大化地提高甲苯或苯利用率。并且使用的甲基化试剂甲醇是重要的煤化工产品,该技术对未来国内煤化工产业的发展有重要意义。

[0005] 甲苯甲醇甲基化反应(MTX)是指以甲醇为烷基化原料,在甲苯芳环上增加一个甲基,从而生成二甲苯的过程。苯甲醇甲基化反应(BTX)是指以甲醇为烷基化原料,在苯的芳环上增加一个甲基,从而生成甲苯和二甲苯的过程。MTX反应是一个按正碳离子机理进行的苯环亲电取代反应,过程为:甲醇在催化剂B-酸中心被活化,以甲基碳正离子进攻弱吸附的甲苯,由于苯环上甲基的诱导作用,主要生成邻二甲苯和对二甲苯,较少间二甲苯,同时产生另一产物水。BTX反应也是按正碳离子机理进行的苯环亲电取代反应,目标产物是甲苯和二甲苯。同时,由于甲醇的引入,甲醇自身还会发生羰基化、烯炔化和醚化等副反应。

[0006] 国内的中国科学院大连化学物理研究所的甲基化技术特点在于在生产二甲苯的同时通过甲醇副反应富产低碳烯烃,专利CN1721378和CN101417233介绍了联产低碳烯烃

的流化床和移动床的工艺及催化剂,针对反应过程中催化剂择形性损失的问题还提出了反应在线硅修饰的改性工艺。

[0007] 国外各大石油化工企业,如美国 GTC 公司、ExxonMobil 公司、沙特基础工业公司、英国石油公司等对甲苯甲基化技术进行了大量的研究。ExxonMobil 公司在甲苯甲基化方面的研究工作涉及范围最广,囊括了催化剂及反应工艺。在催化剂方面,该公司在其专利 CN97198340 中采用高硅 ZSM-5 分子筛作为活性主体,然后经磷改性,并通过高温水蒸汽处理,使催化剂择形性显著提高,二甲苯中对二甲苯选择性在 90% 以上,此时甲苯转化率约为 30%,甲醇利用率为 60%;其另一篇专利 US5563310 则采用 IVB 族金属氧化物改性获得高活性催化剂,在甲苯/甲醇摩尔比为 4-8/1 及 200-235℃ 低温条件下进行甲基化生成混二甲苯,甲苯转化率最高为 11.8%,二甲苯收率最高为 9.7%。工艺方面该公司进行了多种尝试,涉及流化床工艺、反应蒸馏工艺以及采用合成气和甲苯为原料的复合工艺。

[0008] 沙特基础工业公司(SABIC)的催化剂技术也以 ZSM-5 分子筛为基础,采用磷改性,并认为该催化剂不经水蒸汽处理也能经受住含水反应工艺而几乎不脱铝。其专利 CN200410068466 还介绍了其独特的开车工艺,即高空速、低氢烃比及逐步提温的过程,并声称催化剂稳定性在 500 小时以上。

[0009] 然而,甲醇原料在高温条件下与催化剂接触后发生多种反应,也会带来一系列的问题。从芳烃产品质量控制来看,甲醇以及副产乙醛等醛类、副产丙酮等酮类、副产乙酸等羧酸类杂质溶于液相芳烃产物中,威胁到下游芳烃联合装置中的吸附分离单元、歧化单元和异构化单元的正常操作。

发明内容

[0010] 本发明所要解决的技术问题是芳烃产品中含有含氧化合物杂质的问题,提供一种新的脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法。该方法用于甲苯或苯甲醇甲基化工业生产中,具有芳烃产品质量不受含氧化合物杂质影响的优点。

[0011] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案包括以下步骤:一种脱除含氧化合物杂质的芳烃甲醇烷基化方法,包括以下步骤:

a) 在温度 350℃~480℃、重量空速为 0.5~5 小时⁻¹、压力为 0.1~3MPa 条件下,苯或甲苯和甲醇混合原料通过复合床反应器中,与复合催化剂接触,反应生成物流 I;

b) 物流 I 经过换热和冷却后进入油水分离器,分离后的下层副产水相排放至界外,上层油相溢流至下游,作为物流 II;

c) 物流 II 进入汽提塔,分离的 C₆ 以前轻组分通过塔顶排至界外,塔釜得到的 C₆ 及其以后重组分,作为物流 III,并入芳烃联合装置中,分离出对二甲苯;

其中,复合催化剂为甲基化催化剂和含氧化合物脱除催化剂。

[0012] 上述技术方案中,物流 I 中含有醇类、酮类、醛类和羧酸类含氧化合物,物流 III 中的醇类、酮类、醛类和羧酸类含氧化合物的重量含量均小于 0.5ppm;物流 II 中的酮类和羧酸类含氧化合物的重量含量均小于 0.5ppm;汽提塔的塔顶温度为 110~130℃,塔顶压力为 0.4~0.6MPa。

[0013] 优选的技术方案,步骤 c) 中,分离的 C₆ 以前轻组分为 C₁~C₅ 的烷烃、烯烃,以及乙醛、甲醇等含氧化合物,步骤 c) 中,塔釜得到的 C₆ 及其以后重组分包括 C₆~C₁₄ 的芳烃、烷烃

和烯烃。甲基化催化剂为：(a) 40%~90% ZSM-5 沸石或 MCM-22 沸石分子筛中的至少一种；(b) 0.01~5.0% 的 MgO、La₂O₃、CaO 和 SiO₂ 中的至少一种；(c) 15~80% 的粘结剂。含氧化合物脱除催化剂为：(a) 10%~95% La₂O₃、ZnO、ZrO₂、CaO、MgO、TiO₂ 和 Cr₂O₃ 中的至少一种；(b) 5~90% 的粘结剂。

[0014] 以甲苯或苯与甲醇作为原料，通过烷基化反应可高效生产富含对二甲苯的混合芳烃，达到调整芳烃产品结构、增加对二甲苯产量的目的。在含氧化合物脱除床层中，羧酸类杂质发生脱羰基反应，反应产物的沸点低于苯；酮类杂质发生分解反应生成烃类、二氧化碳，反应产物的沸点也大幅降低到苯沸点以下。在汽提塔中，芳烃油中仅含有的低沸点醇类、醛类和酮类从汽提塔顶部排至界外，保证进入芳烃联合装置的混合芳烃中醇类、酮类、醛类和羧酸类含氧化合物重量含量均小于 0.5ppm。本发明的工艺路线，既能用甲苯或苯和甲醇生产工业上急需的对二甲苯，又消除了含氧化合物对芳烃质量和装置安全产生的不利影响，设备投资和运行成本低，取得了较好的技术效果。

附图说明

[0015] 图 1 是消除含氧化合物影响的甲苯甲醇甲基化工艺流程示意图。

[0016] 图 1 中，1 为甲基化 / 含氧化合物脱除复合床反应器，2 为油水分离器，3 为汽提塔。

[0017] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

[0018] 【实施例 1】

甲基化催化剂的制备方法：40%~90% ZSM-5 沸石或 MCM-22 沸石分子筛中的至少一种与 15~80% 的 γ -Al₂O₃ 粘结剂充分混合后，加入适量水混捏成型，干燥和 550°C 焙烧后即得催化剂本体。通过广泛采用的浸渍法、离子交换法和化学沉积法将 0.01~5.0% 的 MgO、La₂O₃、CaO 和 SiO₂ 中的至少一种负载到催化剂本体上即得甲基化催化剂。

[0019] 含氧化合物脱除催化剂的制备方法：10%~95% La₂O₃、ZnO、ZrO₂、CaO、MgO、TiO₂ 和 Cr₂O₃ 氧化物中的至少一种与 5~90% 的 γ -Al₂O₃、氧化硅或粘土粘结剂充分混合后，加入适量水混捏成型，干燥和 450°C 焙烧后即得含氧化合物脱除催化剂。

[0020] 反应器中自上而下分别装填甲苯甲基化催化剂和含氧化合物脱除催化剂，上下床层的质量比为 5:1。甲苯：甲醇(摩尔比)=2:1，甲苯重量空速 1 小时⁻¹，反应温度 370°C，反应压力 0.5MPa；液相产物经过油水分离器分离后，油相进入汽提塔进行轻组分分离，汽提塔顶温度 118°C，汽提塔顶压力 0.45MPa。如流程图示意图所示，物流 I、II 和 III 中的乙醛、甲醇、丙酮、丁酮和乙酸等含氧化合物分析结果如表 1 所示：

表 1

	物流 I (wtppm)	物流 II (wtppm)	物流 III (wtppm)
乙醛	8	8	≤ 0.5
甲醇	510	41	≤ 0.5
丙酮	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
丁酮	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
乙酸	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5

经过含氧化合物脱除反应器、油水分离器和汽提塔的甲苯甲基化产物，乙醛、甲醇、丙酮、丁酮和乙酸的含量都降低到 0.5wtppm 以下。

[0021] 【实施例 2】

反应器中自上而下分别装填苯甲基化催化剂和含氧化合物脱除催化剂,上下床层的质量比为 1:4。甲苯:甲醇(摩尔比)=3:1,苯重量空速 2 小时⁻¹,反应温度 400℃,反应压力 1MPa;液相产物经过油水分离器分离后,油相进入汽提塔进行轻组分分离,汽提塔顶温度 124℃,汽提塔顶压力 0.51MPa。如流程示意图所示,物流 I, II 和 III 中的乙醛、甲醇、丙酮、丁酮和乙酸等含氧化合物分析结果如下表 2 所示。

[0022] 表 2

	物流 I(wtppm)	物流 II(wtppm)	物流 III(wtppm)
乙醛	15	13	≤ 0.5
甲醇	806	65	≤ 0.5
丙酮	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
丁酮	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
乙酸	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5

经过含氧化合物脱除反应器、油水分离器和汽提塔的甲苯甲基化产物,乙醛、甲醇、丙酮、丁酮和乙酸的含量都降低到 0.5wtppm 以下。

[0023] 【实施例 3】

反应器中自上而下分别装填甲苯选择性甲基化催化剂和含氧化合物脱除催化剂,上下床层的质量比为 1:1。甲苯:甲醇(摩尔比)=2:1,甲苯重量空速 4 小时⁻¹,反应温度 450℃,反应压力 0.6MPa;液相产物经过油水分离器分离后,油相进入汽提塔进行轻组分分离,汽提塔顶温度 120℃,汽提塔顶压力 0.50MPa。如流程示意图所示,物流 I, II, III 和 IV 中的乙醛、甲醇、丙酮、丁酮和乙酸等含氧化合物分析结果如下表 3 所示。

[0024] 表 3

	物流 I(wtppm)	物流 II(wtppm)	物流 III(wtppm)
乙醛	9	7	≤ 0.5
甲醇	106	18	≤ 0.5
丙酮	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
丁酮	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
乙酸	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5

经过含氧化合物脱除反应器、油水分离器和汽提塔的甲苯甲基化产物,乙醛、甲醇、丙酮、丁酮和乙酸的含量都降低到 0.5wtppm 以下。

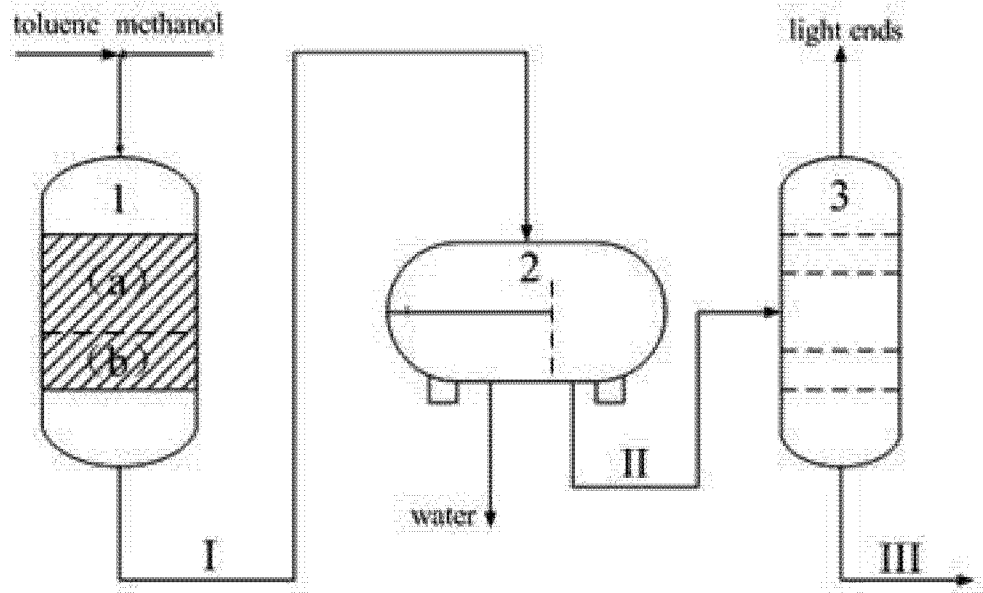


图 1