

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102464540 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201010552889. 6

C07C 15/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 17

C07C 15/073 (2006. 01)

(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 邹薇 夏建超 李辉  
杨德琴

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所  
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 2/86 (2006. 01)

C07C 2/66 (2006. 01)

C07C 15/08 (2006. 01)

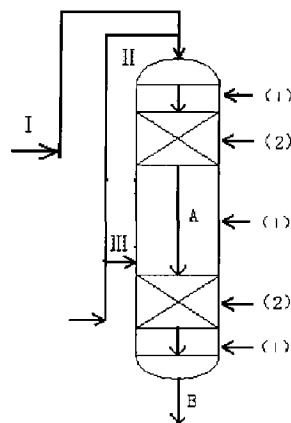
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于生产对位烷基化芳烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于生产对位烷基化芳烃的方法,主要解决现有的芳烃烷基化生产方法中所存在的副反应多、原料利用率低、以及催化剂稳定性差的问题。本发明通过采用以芳烃物料和烷基化试剂为原料,在芳烃物料与烷基化试剂总摩尔比为 1 : 10 ~ 10 : 1、重量空速为 1 ~ 10hr<sup>-1</sup>、反应温度为 300 ~ 500℃、反应压力 0. 1 ~ 5. 0MPa、载气与芳烃原料摩尔比为 1 ~ 8 的条件下,原料和 ZSM 型分子筛催化剂接触进行择形型烷基化反应,烷基化试剂至少分为两股物流的技术方案,较好地解决了该问题,可用于甲苯甲醇烷基化生产对二甲苯的工业生产。



1. 一种用于生产对位烷基化芳烃的方法,以芳烃物料和烷基化试剂为原料,在芳烃物料与烷基化试剂总摩尔比为 1 : 10 ~ 10 : 1、重量空速为 1 ~ 10hr<sup>-1</sup>、反应温度为 300 ~ 500℃、反应压力 0.1 ~ 5.0MPa、载气与芳烃原料摩尔比为 1 ~ 8 的条件下,原料和 ZSM 型分子筛催化剂接触进行择形型烷基化反应,烷基化试剂至少分为两股物流,其中:

(a) 芳烃物流 I 与第一股烷基化试剂物流 II 混合后,进入第一催化剂床层,反应后得到气体物流 A;

(b) 气体物流 A 与至少第二股烷基化试剂物流 III 混合后,进入第二催化剂床层,反应后得到气体物流 B;

(c) 气体物流 B 作为反应产物进入气液分离罐,分离得到的液体进入芳烃分馏系统;

其中,烷基化试剂包括甲醇、二甲醚、甲胺、乙醇或乙烯中的至少一种,第一股烷基化试剂与至少第二股烷基化试剂的摩尔比为 10 : 1 ~ 1 : 10。

2. 根据权利要求 1 所述用于生产对位烷基化芳烃的方法,其特征在于反应器含有 2 ~ 15 个床层,烷基化试剂物流相应分成 2 ~ 15 股物流,烷基化试剂物流由反应器的惰性层进入,在催化剂床层与芳烃物流或反应气体物流发生烷基化反应。

3. 根据权利要求 2 所述用于生产对位烷基化芳烃的方法,其特征在于反应器床层为 2 ~ 6 个床层,烷基化试剂物流为 2 ~ 6 股物流。

4. 根据权利要求 1 所述用于生产对位烷基化芳烃的方法,其特征在于反应过程中载气为氮气或氢气中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述用于生产对位烷基化芳烃的方法,其特征在于芳烃原料包括苯、甲苯或乙苯中的至少一种;烷基化的芳烃产物为甲苯、乙苯、高浓度的对二甲苯、对甲乙苯或对二乙苯中的至少一种。

6. 根据权利要求 6 所述用于生产对位烷基化芳烃的方法,其特征在于芳烃原料为甲苯;烷基化试剂为甲醇,烷基化的芳烃产物为高浓度的对二甲苯。

7. 根据权利要求 1 所述用于生产对位烷基化芳烃的方法,其特征在于所用多床层催化剂为择形烷基化催化剂,其中以催化剂重量百分数计, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子比为 20 ~ 500 的氢型 ZSM-5 分子筛的含量为 10 ~ 89%;在氢型 ZSM-5 分子筛上负载 1 ~ 20% 的选自 Mg、Ca、Ba、Zr、Ti、Co、Mo、Ni、Pt、Pd、La、Ce、Cu、Fe、B、Si、P、Sn、Pb 中的至少一种;催化剂所用粘结剂选自二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、硅藻土中的至少一种,其含量为 10 ~ 80%。

## 用于生产对位烷基化芳烃的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产对位烷基化芳烃的方法,特别是使用一种多床层反应器进行芳烃择形烷基化反应。

### 背景技术

[0002] 芳烃烷基化是合成烷基芳烃的基本方法,芳环上烷基数目的多少、定位及烷基链的类型,对烷基芳烃的物化性能和应用价值均有很大的影响。在芳烃烷基化反应中,根据使用催化剂类型的不同,生成的产物可以是多种异构体共存的平衡混合物,也可以是极具价值的非平衡型择形烷基化产物。因此,选择合成乙苯、对二甲苯、对甲乙苯是非常重要的芳烃烷基化反应过程,具有重要的科学价值和实际意义。

[0003] 近年来,作为重要的石油化工基础原料,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。由于聚酯纤维性能优良,发展迅速,已然跃居合成纤维之首,预计今后将有更大的发展。据统计,世界范围内对二甲苯需求的年增长率已超过 GNP 年增长率,达到了 8.5%,预计未来 10 年将新增 1400 万吨对二甲苯年生产能力以满足全球对聚酯产品的需求,这主要是因为对二甲苯是生产聚酯产品的主要原料。对二甲苯经氧化后可以得到对苯二甲酸,对苯二甲酸与乙二醇则可缩聚成聚对苯二甲酸乙二醇酯这一最重要的聚酯纤维和塑料原料。

[0004] 对二甲苯市场需求旺盛,虽然可以从煤焦油重整油和裂解汽油中获得对二甲苯,但其量较少,远不能满足实际需要。目前工业上普遍使用的对二甲苯生产方法有混合二甲苯异构化,甲苯与 C<sub>9</sub> 芳烃歧化和甲苯选择性歧化工艺。前两种方法均需要从 C<sub>8</sub> 混合芳烃中分离对二甲苯的技术,因而要得到高浓度的对二甲苯,分离条件极为苛刻,需要反复循环,物料处理量大。因而,这两种工艺所需设备庞大,效率低,产量少,成本很高。甲苯选择性歧化生成高浓度的对二甲苯工艺比较新颖,生产效率高,并且由于原料单一,流程简单,该工艺在国内外受到了广泛的关注。然而按反应方程来看,在该工艺中,需用两摩尔甲苯方能生成一摩尔高浓度的对二甲苯,甲苯利用率较低。

[0005] 甲苯甲醇烷基化反应能将甲苯转化成应用价值更高的高浓度对二甲苯,减少了分离和异构化的工作量,其经济效益非常可观,同时也为合理利用甲醇提供了一条有效的途径。是目前对二甲苯生产工艺的突破性课题,受到人们的广泛关注。该技术中最大的难点就是该催化剂的反应稳定性等问题未得到解决。关于催化剂的稳定性有较多报道,普遍认为积碳是分子筛催化剂最普遍且最重要的失活原因。

[0006] 目前,甲苯甲基化工艺普遍采用固定床反应器,甲苯和甲醇通常是按照合适的比例,如甲苯 / 甲醇 = 2/1 (mol/mol), 预先充分混合后,通过加热器加热到一定温度后,一起引入固定床反应器中。在发生甲苯甲基化的主反应的同时,还会发生许多副反应,如甲醇自身反应形成烯烃,经聚合、裂解、芳构化等反应转化成各种烃类乃至积碳。副反应的发生也生成了大量的反应热,导致反应器床层的温差更大,催化剂失活加剧。

[0007] Kaeding 等人在“Selective alkylation of Toluene with Methanol to Produce

para-Xylene”, (Journal of Catalysis, Vol. 67(1981), p159-174) 中描述了通过在 ZSM-5 上负载一定量的磷制备得到改性催化剂,应用于甲苯甲基化反应过程,可以得到 85 ~ 97% 的对二甲苯选择性,然而由于积碳等原因,该催化剂在数小时内活性急剧降低。

[0008] 美国专利 U4, 670, 616 涉及使用硅硼酸盐沸石,通过与粘结剂如矾土、硅石或矾土-硅石等捏合制备得到催化剂,应用于甲苯甲基化制备二甲苯反应。得到对二甲苯在混二甲苯中的浓度为 50 ~ 60%,然而,反应过程中,由于副反应多,甲醇利用率低,产生了大量的焦炭,造成了催化剂的快速失活。

[0009] 以上几种生产对二甲苯的方法,均存在着主反应选择性低,二甲苯选择性往往在 55 ~ 60%,副反应多、甲醇利用率低于 55%,以及催化剂的寿命一般均在 300hr 以下,催化剂稳定性差等缺点。

## 发明内容

[0010] 本发明所要解决的技术问题是以往采用单床层烷基化反应器所存在反应物物流分布不合理,造成副反应增多、甲醇利用率低,以及催化剂稳定性差的问题,提供一种新的用于生产对位烷基化芳烃的方法,该方法具有副反应少、甲醇利用率高,以及催化剂稳定性好的优点。

[0011] 为解决上述技术问题,本发明采用的具体技术方案如下:一种用于生产对位烷基化芳烃的方法,以芳烃物料和烷基化试剂为原料,在芳烃物料与烷基化试剂总摩尔比为 1 : 10 ~ 10 : 1、重量空速为 1 ~ 10hr<sup>-1</sup>、反应温度为 300 ~ 500℃、反应压力 0.1 ~ 5.0MPa、载气与芳烃原料摩尔比为 1 ~ 8 的条件下,原料和 ZSM 型分子筛催化剂接触进行择形型烷基化反应,烷基化试剂至少分为两股物流,其中:

[0012] (a) 芳烃物流 I 与第一股烷基化试剂物流 II 混合后,进入第一催化剂床层,反应后得到气体物流 A;

[0013] (b) 气体物流 A 与至少第二股烷基化试剂物流 III 混合后,进入第二催化剂床层,反应后得到气体物流 B;

[0014] (c) 气体物流 B 作为反应产物进入气液分离罐,分离得到的液体进入芳烃分馏系统;

[0015] 其中,烷基化试剂包括甲醇、二甲醚、甲胺、乙醇或乙烯中的至少一种,第一股烷基化试剂与至少第二股烷基化试剂的摩尔比为 10 : 1 ~ 1 : 10。

[0016] 上述技术方案中,反应器床层优选范围为 2 ~ 15 个床层,烷基化试剂物流相应分成 2 ~ 15 股物流,反应器床层的优选范围为 2 ~ 6 个床层,烷基化试剂物流优选范围为 2 ~ 6 段物流;在各个床层的烷基化试剂物流分配可以是等比量的,也可以是非等量的,优选方案为等比例分配。烷基化试剂优选方案为冷料进料,冷料进料可以有效抑制催化剂床层温升,提高了甲醇的有效利用率,减少积碳等副反应;载气优选方案为氮气或氢气,更优选方案为氢气。芳烃原料优选方案为苯、甲苯或乙苯中的至少一种,更优选方案为甲苯;烷基化试剂优选方案为甲醇、二甲醚、甲胺、乙醇或乙烯中的至少一种,更优选方案为甲醇;采用的择形催化剂,以催化剂重量百分数计,含氢型 ZSM-5 分子筛 10 ~ 89%, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子比为 20 ~ 500,在氢型 ZSM-5 分子筛上负载 1 ~ 20% 的 Mg、Ca、Ba、Zr、Ti、Co、Mo、Ni、Pt、Pd、La、Ce、Cu、Fe、B、Si、P、Sn、Pb 中的至少一种,催化剂所用粘结剂为二氧化硅、二氧化钛、氧

化铝、硅藻土中的至少一种,其含量为 10 ~ 80%。

[0017] 在现有技术中,甲苯甲基化反应多采用单床层固定床或流化床进行反应,在单床层固定床反应中,由于甲醇和甲苯均由反应器入口一同进入,甲醇较多发生自身聚合等副反应;而在流化床过程中,由于甲苯甲基化反应的积碳量相对不足,反应过程中增大甲醇加入量以维持一定的积碳燃烧量,从而造成甲醇利用率偏低,生产成本偏高。

[0018] 本发明采用了多床层反应器代替现有的单床层反应器,使原有的甲醇反应物物流由单股进料改为多股进料。可以对现有固定床反应器进行改进,在多床层反应器中催化剂被惰性瓷球或玻璃珠隔开成几层,在装填惰性瓷球或玻璃珠的分隔区安装物料入口,甲醇通过多个注入口分散为多股少量物流后,与大股的含氢高温芳烃物流混合均匀,在催化剂床层发生反应。也可以将多套反应器进行串联,每套反应器为一段,反应器中催化剂床层的上层和下层均有惰性瓷球或玻璃珠进行物流分散,芳烃物流均由第一段反应器上端引入,烷基化物料可分为多段物流,分别由各段反应器上部引入。由于各床层的甲苯均大大过量,因而提高了甲醇在甲苯上发生甲基化反应的机会,减少了两个或多个甲醇在甲苯上发生过度甲基化、自身缩合及烃化等副反应发生的机率,并且由于冷激料的存在抑制了催化剂床层温升,提高了甲醇有效利用率至 60% 以上、减少了积碳等副反应的发生,催化剂的反应寿命延长至 600hr,大大地提高了催化剂的稳定性,取得了良好的效果。

[0019] 甲苯原料和液体反应产物采用型号为 HP-5890 的气相色谱仪进行分析,该色谱配备氢火焰离子化检测器和聚乙二醇毛细管柱,物质组成通过校正归一法进行定量。

[0020] 甲苯甲基化反应中比较关注的指标包括甲苯转化率、二甲苯选择性、甲基利用率及 X/B 值,其中甲苯转化率是指甲苯原料一次通过反应器而转化的比例,本文采用重量百分比表示;二甲苯选择性是指产物中二甲苯的重量百分比;甲基利用率是指转化为芳环上甲基的甲醇占总甲醇进料的比例;X/B 值代表的是产物中二甲苯与苯的摩尔比。各指标的具体表达式详见实施例。

## 附图说明

[0021] 图 1 是典型的单床层固定床反应器示意图。图中,

[0022] (1) 和 (2) 分别为惰性材料和催化剂。I 代表芳烃原料;II 代表烷基化试剂。

[0023] 图 2 是多床层固定床反应器的示意图,图中,(1) 和 (2) 分别为惰性材料和催化剂。I 代表芳烃原料;II、III 代表烷基化试剂;A 则反应得到的气体物流 A;B 则反应得到的气体物流 B。

[0024] 图 3 是多段式固定床反应器的示意图,图中,(1) 为载气,(2) 为流量计,(3) 为过滤器,(4) 为烷基化试剂,(5) 为芳烃原料,(6) 为水冷,(7) 为尾气,(8) 为取样。

[0025] 在图 1 中,反应器具有气液两个进料口,芳烃和烷基化试剂总物流,共同引入反应器液相入口,在反应器的上层惰性材料区进行汽化分散后,进入催化剂床层,进行甲苯甲基化反应,反应后的产物经过冷却通入气液分离器进行分离,液体产物和气体产物可分别取样分析。

[0026] 在图 2 中,反应器具有气液两个进料口,芳烃和第一部分烷基化试剂物流混合后,共同引入反应器液相入口,在反应器的第一层惰性材料区进行汽化分散后,进入第一催化剂床层,进行甲苯甲基化反应,然后反应后的产物和第二部分烷基化试剂物流,在第二层惰

性材料区汽化分散后,进入第二催化剂床层,发生甲苯甲基化反应,经多段反应后,反应产物经过冷却通入气液分离器进行分离,液体产物和气体产物可分别取样分析。

[0027] 在图 3 中,反应器进料包括一种气体和两种液体,其中一种进料分为等量或不等量的多段进料,段数等于串联所用的反应器的个数,图中所示 4 个反应器串联只是作一示意,实际采用的串联评价装置可含有 2 ~ 15 个反应器,反应产物同样经过冷却后通入气液分离器进行分离,气体和液体产物分别取样分析。

[0028] 以甲苯甲醇选择性烷基化为例,各催化性能指标计算方法如下:

[0029]

$$\text{甲苯转化率} = \left(1 - \frac{\text{产物中甲苯摩尔百分比}}{\text{产物中芳烃总摩尔百分比}}\right) \times 100\%$$

[0030]

$$\text{二甲苯选择性} = \frac{\text{产物中二甲苯摩尔百分比}}{\text{产物中芳烃总摩尔百分比}} \times 100\%$$

[0031]

$$\text{对二甲苯选择性} = \frac{\text{产物中对二甲苯摩尔百分比}}{\text{产物中混二甲苯总摩尔百分比}} \times 100\%$$

[0032]

$$\text{甲基利用率} = \frac{\text{二甲苯摩尔百分比} + \text{三甲苯摩尔百分比} \times 2 - \text{苯摩尔百分比}}{\text{芳烃总摩尔百分比}} \times \text{烃醇比} \times 100\%$$

[0033] 上述甲基利用率的表达式中我们可以发现该指标包含了二甲苯和三甲苯中的甲基,扣除苯的摩尔比重是因为与初始芳烃原料甲苯相比失去了一个甲基,三甲苯表达式乘以系数 2 是因为三甲苯增加了两个甲基,四甲苯等更重的芳烃其组成比较复杂,难以准确分析,并且这部分物质生成量较少,因而计算甲基利用率时予以忽略。

[0034] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的阐述。

## 具体实施方式

[0035] 【对比例 1】

[0036] 用 Na<sub>2</sub>O 含量小于 0.15% (重量)、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子比 260 的铵型 ZSM-5 分子筛粉末 66.7 克与 Na<sub>2</sub>O 含量小于 0.15% (重量) 的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 57.1 克均匀混合,浸渍后的粉末再加化学纯稀硝酸溶液,充分捏合均匀,进行挤条成型、焙烧,然后用化学纯硝酸镧、硫酸钛和硝酸钡配成水溶液进行浸渍,制成催化剂 A,其中镧含量为 2%、钛含量为 1%、钡含量为 1%。

[0037] 使用说明书附图中图 1 描述的常规固定床反应器,装填 10g 催化剂 A,评价时将甲苯和甲醇液体按摩尔比 2 : 1 的比例混合,搅拌均匀后,经汽化后引入反应器顶部,通过上层瓷球分散和预热后,进入催化剂床层,在重量空速 WHSV4.0hr<sup>-1</sup>,反应温度 420℃,压力 0.5Mpa 的条件下反应,反应产物由反应器下端,经过冷却通入气液分离器进行分离,液体产物取样分析,其技术指标列于表 1,其稳定性试验数据见图表 2。

[0038] 【对比例 2】

[0039] 用 Na<sub>2</sub>O 含量小于 0.15% (重量)、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子比 20 的铵型 ZSM-5 粉末 66.7 克与 Na<sub>2</sub>O 含量小于 0.15% (重量) 的硅溶胶 57.1 克均匀混合,加入硝酸铁溶液、硝酸铋溶

液,充分捏合均匀,进行挤条成型、焙烧,再用硝酸镁、硝酸钴和氯铂酸溶液分别进行水溶液浸渍,制成催化剂 B,其中镁含量为 1%、钴含量为 2%、铂含量为 1%。

[0040] 使用说明书附图中图 1 描述的常规固定床反应器,装填 10g 催化剂 B,评价时将甲苯和二甲醚液体按摩尔比 3 : 1 的比例混合,搅拌均匀后,经汽化后引入反应器顶部,通过上层瓷球分散和预热后,进入催化剂床层,在重量空速 WHSV2.0hr<sup>-1</sup>,反应温度 400℃,压力 1.2Mpa 的条件下反应,反应产物由反应器下端,经过冷却通入气液分离器进行分离,液体产物取样分析,其技术指标列于表 3,稳定性试验数据见表 4。

[0041] 【实施例 1 ~ 4】

[0042] 使用说明书附图中图 2 描述的多床层固定床反应器,装填 10g 比较例 1 中制得的催化剂 A,烷基化试剂物流分散为等量或不等量的多段物流,常温下,由多个注入口分别进入固定床反应器的不同床层。即,经热交换后含氢气的芳烃物流 (I) 与常温的第一段烷基化试剂物流 (II) 在第一段惰性材料层充分混合后,进入反应器的第一层催化剂床层,反应后得到气体物流与由第二段注入口引入的第二股常温的甲醇物流 (III) 在第二段惰性材料层混合、气化、分散均匀后,进入反应器的第二催化剂床层,反应后得到气体物流再与第三段注入口引入的常温的甲醇物流 (IV) 在第三段惰性材料层混合、气化、分散均匀后,进入反应器的第三催化剂床层,反应得到的气体物流,经过冷却通入气液分离器进行分离,液体产物取样分析,其技术指标列于表 1,实施例 4 的稳定性试验数据见表 2。

[0043] 【实施例 5 ~ 8】

[0044] 使用说明书附图中图 3 描述的多段串联的固定床反应器,装填 10g 比较例 2 制得的催化剂 B,烷基化试剂物流分散为等量或不等量的多股常温物流由多个注入口分别进入多段串联固定床反应器,经热交换后含氢气的芳烃物流 (I) 与常温的第一股烷基化试剂物流 (II) 在第一段反应器的惰性层混合、汽化后,进入第一段反应器的催化剂床层,反应后得到气体物流与由第二段反应器上部的注入口引入的常温烷基化试剂物流 (III) 在瓷球层混合、气化、分散均匀后,进入第二段反应器的催化剂床层,反应后得到气体物流再与第三段反应器上部的注入口引入的常温的烷基化试剂物流 (IV) 在瓷球层混合、气化、分散均匀后,进入第三段反应器的催化剂床层,反应得到的气体物流,经过冷却通入气液分离器进行分离,液体产物取样分析,其技术指标列于表 3,实施例 8 的稳定性试验数据见表 4。

[0045] 表 1

[0046]

实施例	1	2	3	4	对比例 1	
反应器压力, MPa	0.1	5.0	2.5	0.5	0.5	
反应器温度, °C	300	500	400	420	420	
WHSV, h <sup>-1</sup>	2	10	3	4	4	
芳烃物流	甲苯	苯	乙苯	甲苯	甲苯	
烷基化试剂	二甲醚	甲醇	乙醇	甲醇	甲醇	
芳烃/烷基化试剂, mol/mol	1	3	5	2	2	
芳烃总量, g	13	88	27.5	34	34	
烷基化试剂总量, g	7	12	2.5	6	6	
第一股烷基化试剂, g	3	4	1.5	2	6	
第二股烷基化试剂, g	3	4	1.0	2	0	
第三股烷基化试剂, g	1	4	0	2	0	
催化性能	芳烃转化率, %	12.3	20.1	18.9	27.3	20.8
	烷基芳烃选择性, %	64.9	60.3	64.3	65.9	57.2
	对位烷基芳烃选择性, %	81.6	45.1	98.2	94.1	88.4
	烷基化利用率, %	61.8	61.9	45.2	62.9	45.9

[0047] 表 2

[0048]



对比例 1			实施例 4		
反应时间	甲苯转化率, %	对二甲苯选择性, %	反应时间	甲苯转化率, %	对二甲苯选择性, %
10	20.8	88.4	9	27.3	94.1
22	18.4	87.6	20	27.0	94.8
34	15.3	82.0	50	26.8	94.3
46	12.1	81.3	75	26.7	93.5
58	9.0	80.3	90	26.5	93.4
60	7.3	78.3	115	25.8	93.8
82	6.2	78.3	140	24.9	93.1
94	5.2	76.9	165	23.8	92.6
--	--	--	190	23.9	92.7
--	--	--	215	24.3	91.8
--	--	--	240	24.9	91.8
--	--	--	265	23.4	91.6
--	--	--	290	22.9	91.4
--	--	--	315	22.9	91
--	--	--	340	22.4	90.9
--	--	--	365	21.3	90.3
--	--	--	390	21.8	89.6
--	--	--	415	21.9	88.1
--	--	--	440	20.7	86.4
--	--	--	465	19.7	88.1
--	--	--	490	18.4	88.4
--	--	--	515	16.8	87.6
--	--	--	540	14.5	87.9
--	--	--	565	12.9	88.6
--	--	--	590	13.1	88.9
--	--	--	600	11.8	88.1

[0049] 表 3

[0050]

实施例	5	6	7	8	对比例 2	
反应器压力, MPa	0.5	0.5	0.5	1.2	1.2	
反应器温度, °C	420	420	420	400	400	
WHSV, h <sup>-1</sup> (甲苯+甲醇)	4	4	4	2	2	
芳烃物流	甲苯	苯	乙苯	甲苯	甲苯	
烷基化试剂	二甲醚+ 甲醇	乙烯	甲醇	甲醇	甲醇	
芳烃/烷基化试剂, mol/mol	2	2	2	3	3	
芳烃总量, g	34	34	34	28	28	
烷基化试剂总量, g	6	6	6	2	2	
第一股烷基化试剂, g	2	0	3	1	2	
第二股烷基化试剂, g	0	0	0	1	0	
第三股烷基化试剂, g	2	3	2	0	0	
第四股烷基化试剂, g	2	3	1	0	0	
催化性能	芳烃转化率, %	22.3	16.1	14.2	18.7	6.4
	烷基芳烃选择性, %	60.8	65.3	62.9	67.8	48.9
	对位烷基芳烃选择性, %	85.7	83.5	84.9	85.3	67.6
	烷基化利用率, %	62.1	73.8	52.1	63.9	68.7

[0051] 表 4

[0052]

对比例 1			实施例 4		
反应时间	甲苯转化率, %	对二甲苯选择性, %	反应时间	甲苯转化率, %	对二甲苯选择性, %
10	6.4	67.6	9	18.7	85.3
22	6	67.2	20	18.4	83.6
34	5.2	65.3	50	18.2	82.1
46	4.8	64.2	75	18.7	83.9
58	4.2	62.9	90	17.9	84
60	3.8	61.8	115	17.6	83
--	--	--	140	18	83.5
--	--	--	165	17.5	83.1
--	--	--	190	17.5	82.4
--	--	--	215	18	82.1
--	--	--	240	17.3	81.9
--	--	--	265	17.2	82.3
--	--	--	290	17.6	83.1
--	--	--	315	17.9	80.4
--	--	--	340	17.2	81.5
--	--	--	365	16.9	81.8
--	--	--	390	17.1	82
--	--	--	415	17.3	81.9
--	--	--	440	17	81.7
--	--	--	465	16.9	80.3
--	--	--	490	16.8	78.3
			515	16.8	77.3
			540	15.5	78.4
			565	15	77.2
			590	14.8	78.1
			615	14.3	76.9
			640	13.9	77
			665	13.0	76.4
			690	13.8	74.3
			710	13.5	75.1
			740	12.9	74.8
--	--	--	765	13.1	74.6
--	--	--	800	12.9	74.5

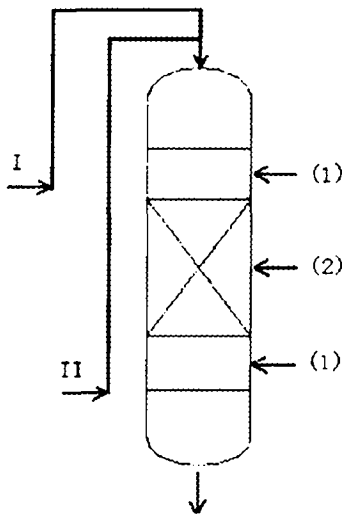


图 1

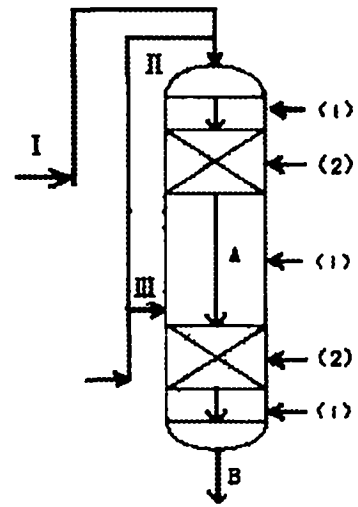


图 2

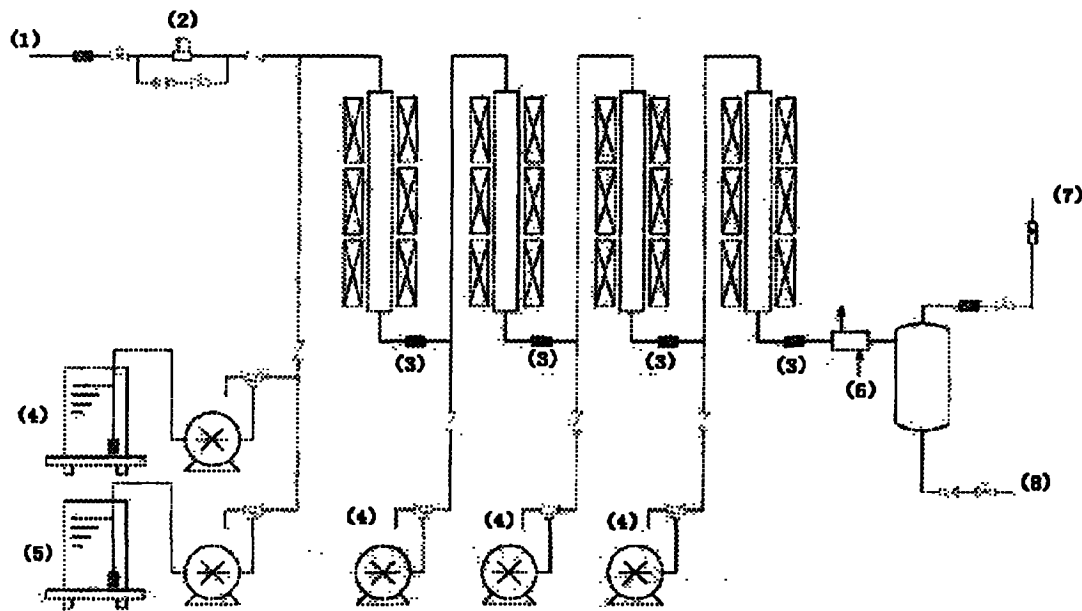


图 3