



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99813187.3

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1218913C

[22] 申请日 1999.9.27 [21] 申请号 99813187.3

[30] 优先权

[32] 1998.10.5 [33] US [31] 09/166,188

[86] 国际申请 PCT/US1999/022414 1999.9.27

[87] 国际公布 WO2000/020360 英 2000.4.13

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.11

[71] 专利权人 埃克森美孚石油公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 D·L·约翰森 R·G·廷格

R·A·韦尔 S·约查克

审查员 陈俊霞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 流化床芳烃烷基化

[57] 摘要

在一种用于烷基化芳烃反应物生产烷基化芳烃产物的方法中，在流化床反应区的第一位置将芳烃反应物引入流化床反应区，在位于第一位置下游的一个或多个位置将烷基化试剂引入流化床反应区。该方法特别适用于用甲醇烷基化甲苯生产二甲苯。

1. 一种用于以包括甲醇的烷基化剂烷基化芳烃反应物生产烷基化芳烃产物的方法，包括：

在包括流化床反应区的第一位置，将芳烃反应物引入流化床反应区，生产烷基化芳烃产物，其中所述流化床反应区的操作床密度为 100kg/m^3 至 600kg/m^3 ；

在芳烃反应物流动方向多个相间隔的位置，将多股烷基化试剂物流直接引入流化床反应区，至少一股物流在第一位置的下流的第二位置引入；和

从流化床反应区回收芳烃反应物和烷基化试剂反应生成的烷基化芳烃产物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述流化床反应区的温度为 500°C 至 700°C ，压力为 100kPa 至 7000kPa ，以反应器中总催化剂量为基准计，重时空速对于加入反应器的所有烃为芳烃反应物是 0.2 至 1000，合并的烷基化试剂阶段流量是 0.01 至 100。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述芳烃反应物包括甲苯。

4. 权利要求 3 的方法，该方法中甲苯的摩尔数/甲醇的摩尔数之比按在反应器中的装料计至少为 0.2。

5. 权利要求 4 的方法，该方法在附加的氢和/或附加的水存在下进行，从而在反应器的进料中氢和/或水与甲苯 + 甲醇的摩尔比为 0.01 至 10。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述流化床反应区的操作床密度为 300kg/m^3 至 500kg/m^3 。

流化床芳烃烷基化

本发明涉及一种改进的使用流化床反应器烷基化芳烃的方法。

根据本发明的方法可用于任何适合的芳烃烷基化反应，但是特别有利地适用于从甲苯和甲醇制备二甲苯（优选对二甲苯）。当本发明用于该过程时，可实现在甲苯转化、甲醇选择性和对二甲苯的选择性方面显著的改进。本发明还可用于例如包括如乙基苯、异丙基苯、二乙基苯、二异丙基苯、对乙基甲苯、对异丙基甲苯和1,2,4-三甲基苯的其它烷基芳烃的制备，以及用于发动机燃料中苯的减少。

对于许多有用的化学品的生产，芳烃烷基化是一个很重要的步骤。例如，可通过用甲醇烷基化甲苯制备的对二甲苯在对苯二甲酸生产中构成了重要的起始原料，对苯二甲酸在合成聚酯纤维、薄膜或树脂的生产中是重要的中间体。这些聚酯材料有许多特定公知的用途，例如用于织物、地毯和服装。可通过用乙烯烷基化苯生产的乙基苯主要作为前体用于苯乙烯生产。苯乙烯和聚苯乙烯的许多用途和产品是公知的，包括：包装和与食品工业相关的一次性用品；视听盒式磁带；医用和牙科用模制品；和合成塑料、橡胶和泡沫材料。

由于烷基化芳烃产品作为起始原料和中间体用于生产许多常用消费品和工业产品生产的重要性，烷基化芳烃的有效生产和应用就非常重要。另外，大多数芳烃起始原料，诸如甲苯和苯，是在油气生产期间获得的。因此，这些芳烃原料的有效烷基化是对于消除浪费和节约宝贵的自然资源尤为重要。

传统的甲苯烷基化方法包括在反应器的上游将甲苯和甲醇混合，然后将混合物与碱一起供入反应器。反应器包括在一个或多个固定床中的烷基化催化剂，这些催化剂促进甲苯和甲醇之间的烷基化反应，生产出二甲苯。虽然这个方法已经被成功地应用，其产量和反应物利用方面的性能仍有改进的余地。

在各种反应过程中用以提高产量的一个尝试中，反应物分阶段注入已经在各种固定床工艺中得到采用。例如，US 4 377 718 和 US 4 761 513 描述了甲苯烷基化工艺，其中烷基化反应物在固定床间的不同阶段加入。类似地，US 3 751 504 描述了一种近似的工艺，在使用固定床催化剂反应器制备乙基苯中采用多个注入口。US 5 120 890 描述了在用于减少轻汽油物流中苯和甲苯含量的方法中，在分离的固定床中有多个反应物注入位置。

在这些固定床工艺中，可以容易地分别将催化剂装载到不同且不连续的区域。在使用中，来自一个区的产物与另外的烷基化试剂混合，该混合物被送入下一个区域。提供这些分离且不连续区域的一种方法包括将每个区置于分隔的反应器容器中，其中将另外的反应剂加入到相邻的区域之间。这种工艺受到下述缺点的困扰，即，提供分隔的反应器容器费用可观，并且这种类型的体系操作困难。

此外，用于放热反应时固定床反应器有缺点，因为放热对于产物选择性有潜在负面影响。涉及固定床的反应器稳定性也要求限定每个催化剂床的温度升高。这就需要大量催化剂床为反应调节热量。类似地，吸热反应会导致反应速率降低及需要过量的催化剂。

本发明的一个目的是提供一种用于高转化率、高选择性地烷基化芳烃反应物的方法，例如，用于由甲苯和甲醇之间的烷基化反应生产对二甲苯。

因此，本发明涉及一种用于烷基化芳烃反应物生产烷基化芳烃产物（例如甲基化甲苯生产二甲苯）的方法，包括：

在流化床反应区的第一位置，将芳烃反应物（例如甲苯）引入流化床反应区；

在位于第一位置下游的第二位置，将烷基化试剂（例如甲醇）引入流化床反应区；和

从流化床反应区回收芳烃反应物和烷基化试剂反应生成的烷基化芳烃产物。

除了在上述第二位置将烷基化试剂引入流化床反应区外，还可在

第一位置将烷基化试剂引入流化床反应区。该另外的烷基化试剂可以在常规进料流中与芳烃反应物一起引入，或可单独将其供入流化床反应区。

根据本发明方法的一个优选实施方案包括在第一位置和第二位置下游的一个或多个另外的位置将烷基化试剂直接引入到流化床反应区。这些另外的位置优选设置在从第一位置其逐渐增加的距离上。另外，可以在与反应器容器轴向垂直或基本垂直的平面上，在多个不同的位置（即，每个引入步骤在多个位置）引入烷基化试剂。

在芳烃烷基化反应期间，诸如甲苯的甲基化期间，芳烃反应物与烷基化试剂反应形成需要的烷基化芳烃产物。在甲苯甲基化中，发生下列希望的反应：



但是，还发生了许多竞争副反应。例如，甲醇可与其本身反应，例如形成烯烃。由于在二甲苯生产费用中甲醇的费用占有很大比例，减少或消除这些不希望的副反应就非常重要。在甲苯甲基化期间会发生的其它不希望的副反应包括甲苯过烷基化形成 C_9 芳烃。

在甲苯甲基化期间，这类不希望的副反应可通过在反应过程中使用大过量的甲苯来减少。使用过量的甲苯增加了一个甲醇分子与一个甲苯分子反应生成二甲苯的机会，减少了两个或多个甲醇分子与同一个甲苯分子或与其自身反应的机会。因此，过量的甲苯的使用通过增加进行反应期间的“甲醇利用度”导致了反应期间甲醇的有效利用。

“甲醇利用度”提供了评价甲醇对生成二甲苯的选择性的量度，其定义为：

$$\frac{\text{生成的二甲苯的摩尔数}}{\text{消耗的甲醇的摩尔数}} \times 100 = \% \text{甲醇利用度}$$

提供高甲苯转化率和高甲醇利用度的二甲苯生产方法以有效的、理想的方式生产二甲苯。优选二甲苯产品富含对位异构体，并且表现出高对二甲苯选择性，其定义为：

$$\frac{\text{对二甲苯的质量}}{\text{邻二甲苯的质量} + \text{对二甲苯的质量} + \text{间二甲苯的质量}} \times 100 = \% \text{对二甲苯选择性}$$

本发明涉及新的方法，用于在流化床反应器中烷基化芳烃期间，例如在甲苯烷基化生产二甲苯期间，提高转化率、烷基化试剂利用度和选择性。该方法得到的这些改进的结果是通过在反应器体系中从芳烃反应物（例如甲苯）引入的位置起下游的一个或多个位置上将烷基化试剂（例如甲醇）引入流化床反应器体系，即，以一个“阶段方式”。在下游可用任意多个“阶段”引入烷基化试剂，例如，2-4个下游阶段。

更特别地，烷基化试剂可以直接在从芳烃反应物引入位置起下游的一个位置注入流化的催化床。优选该烷基化试剂在不与包括芳烃反应物的上游蒸气预混合的条件下直接注入催化床。如上所述，基于在甲苯甲基化期间甲醇的自反应可能性，意外的是这种甲醇的直接引入在本发明的方法中适当地起作用，没有对甲醇利用度和二甲苯产量造成不利影响。在根据本发明的方法中特别意外的是，由于使用的流化床是较密的，诸如紊流亚传送流化床，操作床密度 100-600kg/m³，优选 300-500kg/m³，这些密集床的使用增加了催化剂浓度和在甲醇注入区域的甲醇浓度。然而，正如下文将要证明的，这种甲醇的直接引入使二甲苯的制备有效地进行，具有提高的甲苯转化率和甲醇利用度。

为了进一步减少不利的甲醇自反应的机会，可任选将烷基化试剂与至少一部分上游反应物蒸气和/或新鲜的芳烃原料预混合。然后在含有烷基化催化剂的流化床中间部分的一个位置将该混合物引入流化床。上游的反应器蒸气可含有未反应的芳烃和烷基化试剂以及一些烷基化的芳烃产物。虽然这种选择减少了不利的甲醇/甲醇副反应的机会，但是增加了费用和反应器的复杂性。

尽管本发明的方法主要用于由甲苯和甲醇生产二甲苯，其也可以用于其它芳烃烷基化反应，例如用于苯的乙基化生产乙苯、苯的丙基化生产异丙基苯、乙苯的乙基化生产二乙苯、异丙基苯的丙基化生产二异丙基苯、甲苯的乙基化生产对乙基甲苯、甲苯的丙基化生产对异丙基甲苯和二甲苯的甲基化生产假枯烯[1,2,4-三甲基苯]，以及用于

减少发动机燃料油中苯的含量。

现参考附图更详细地描述本发明。附图是实施根据本发明实施方案的方法的一个流化床反应器体系的简图。

参照附图，所示的流化床反应器体系 10 包括一个反应器容器 12，其含有流化床反应区 14。该反应区 14 包括顶部 16、底部 18 和在顶部 16 和底部 18 之间延伸的中间部 20。

如本领域所知，流化床反应区 14 含有一定体积的小尺寸颗粒，其通常通过流动的气体保持飘浮状态（“流化的”），该流动的气体在反应器工作期间向上通过反应容器 12。常规的装置，诸如旋风分离器 22 可用于从气体中初步分离和收集夹带的催化剂，将固体返回到床层，回收混合和接触各种反应物和催化剂必需的一些或全部气体，以及保持流化床 14 处于适合的操作条件。通过该气体流，反应物进入和/或穿过反应区 14，小颗粒提供了大的表面积，使得在烷基化条件下反应物之间充分接触。

优选流化床 14 含有促进烷基化反应的催化剂，并且确实如果需要，流化床 14 的整个体积可以由催化剂颗粒构成。任何适合的烷基化催化剂均可使用而不背离本发明。例如 WO 98/14415 中所述的 ZSM-5 沸石烷基化催化剂可通过本发明方法适用于甲苯的甲基化。

为了进行反应，必需将各种反应物引入流化床反应区 14。尽管对于根据本发明的方法和体系并不苛求特定的位置，在详细描述的实施方式中，芳烃反应物（例如在该体系中的甲苯）在流化床反应区 14 的底部 18 引入。该反应物可以用任何适合的加料装置 24 引入，包括本领域已知的常规装置（例如注射喷口、孔栅式分布器、管栅式分布器等）。可在流化床反应区 14 中一个或多个位置引入芳烃反应物，但是优选这些位置在底部 18 或其附近。优选以气态形式将芳烃反应物引入，并且提供保持反应区 14 流化状态所需的至少一部分气流。

直接将烷基化试剂引入流化床反应区 14，引入位置是在芳烃反应物（经加料装置 24）引入位置起下游的、在沿流化床反应区 14 轴向上的一个或多个位置。详细的反应器体系包括 4 个下游轴向加料装置

26a、26b、26c 和 26d, 用于在不同“阶段”引入烷基化试剂。这些装置 26a、26b、26c 和 26d 可以任何适合的方式排列, 引入烷基化试剂。例如每个 26a、26b、26c 和 26d 装置可包括一个注射喷口, 优选包括多个位于反应器容器 12 的外围四周的注射喷口, 用于在容器外围的四周引入烷基化试剂。或者, 如附图 1 所示, 每个装置 26a、26b、26c 和 26d 可包括一个多支管或管栅式分布器 28a、28b、28c 和 28d, 用于在流化床反应区 14 内部的多个位置引入烷基化试剂。优选每个轴向的阶段包括适合的装置, 用于在每个阶段中在多个位置引入烷基化试剂。这种在不同的多个位置阶段性地引入甲醇提高了甲醇利用度、甲苯转化百分比以及对所需二甲苯产物的选择性。

本发明的一个优选方面包括在开始加入芳烃反应物的位置或其附近引入另外的烷基化试剂。图 1 表示在反应器容器 12 的底部有加料装置 30 用于该另外的烷基化试剂的引入。如果需要, 可以在物料引入流化床反应区 14 的底部 18 之前将该另外的烷基化试剂和芳烃反应物混合在一起, 从而这些物料在共同的物料流中加入。或者, 物料可分别加入到流化床反应区 14, 在其加入后一起接触, 或者物料可以先在喷口或其它装置中混合, 将两者同时引入流化床反应区 14。任何适合的混合装置和方法可用于该加料操作而不背离本发明。

如果需要, 用于引入各种试剂和反应物的装置 24、26、28 和 30 可保持在一定的条件下从而通过机械装置确保这些物料的完整性直到反应物或试剂进入催化床 (即, 防止这些反应物或试剂的不希望的副反应、转化和/或降解)。这可通过任何适合的方法完成, 诸如限制物料在加料装置中停留时间或通过将加料装置冷却到一定温度, 保持试剂或反应物处于稳定的条件。

将反应器容器 12 和反应物加料速率保持在适合的条件下进行芳烃反应物和烷基化试剂之间的化学反应, 生产所需的烷基化芳烃产物。该反应产物优选以气体形态生成, 其可以任何适合的方式从反应器出口物流 40 中收集和回收, 诸如通过冷凝并随后使用常规蒸馏和回收设备分馏烃液。产品的进一步提纯可以任何适合的方式完成, 例如通过

结晶或固体吸附。

未反应的物料可循环到流化床反应区 14。通常不需要完全提纯循环的甲醇和甲苯，尽管如果需要也可以进行。

适合的反应条件，特别是对于使用甲醇甲基化甲苯制备对二甲苯，包括下列范围：

- (a) 温度：500-700℃，优选 500-600℃；
- (b) 压力：1 大气压-1000psig(100-7000kPa)，优选 10-200psig；
- (c) 甲苯的摩尔数/甲醇的摩尔数（在反应器中的装料）：至少 0.2，优选 0.2-20；和
- (d) 以反应器中总催化剂量为基准计，重时空速（WHSV）对于加入反应器的所有烃为 0.2-1000，优选对于芳烃反应物为 0.5-500，对于合并的烷基化试剂阶段流量为 0.01-100。

该方法在蒸汽相或气相进行，优选在附加的氢和/或附加的水存在下进行，从而在反应器的进料中氢和/或水与甲苯+甲醇的摩尔比为 0.01-10。本领域的技术人员能够使用常规的试验调节各种反应常数和条件达到最佳的转化率、产率和选择性。

实施例 1

对于该实施例，使用类似于图 1 描述的流化床中试设备由甲苯和甲醇生产二甲苯。反应器容器 12 直径为 10.2cm(4 英寸)，高为 8.2m(27 英尺)。分阶段引入甲醇，不同阶段之间的入口如下表所示。在阶段 I（位于反应器的底部），在引入流化床前甲醇与甲苯进料预混合。在每个后继的下游阶段甲醇的引入不包括与甲苯预混合。而是在这些后继阶段将甲醇直接注入流化床。

使用的流化床催化剂在含有二氧化硅-氧化铝和粘土的粘合剂中有 4%重量的磷和 10%重量的 450/1 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ZSM-5 沸石。使用前，催化剂在 14.7psi 分压和 1000℃汽蒸 45 分钟。其具有 1.4g/cc 的颗粒密度和 20-300 微米范围的颗粒尺寸。

当在下述条件下运行该中试设备时，得到下列性能测试结果：

表 1

阶段数目	1	2	3	4
条 件				
反应器顶压 (psig)	21	21	22	22
反应器温度 (°F)	1105	1095	1104	1108
烃 WHSV (小时 ⁻¹)	1.9	1.6	1.6	1.6
甲醇的总 WHSV (小时 ⁻¹)	0.3	0.2	0.2	0.2
阶段 1 的%甲醇(底部)	100	50	33	35
阶段 2 的%甲醇	0	50	33	26
阶段 3 的%甲醇	0	0	33	26
阶段 4 的%甲醇	0	0	0	13
阶段 2 的高度(英尺)	—	10.8	3.8	3.8
阶段 3 的高度(英尺)	—	—	10.8	10.8
阶段 4 的高度(英尺)	—	—	—	18.0
甲苯与甲醇的总摩尔比	2.0	2.0	2.0	2.0
水与烃的比	0.5	0.5	0.5	0.5
反应器进料速度 (ft/s)	2.8	2.2	2.0	2.0
反应器出料速度 (ft/s)	3.2	3.1	3.0	3.0
平均反应器床密度 (lb/ft ³)	23	25	25	25
性 能				
甲醇转化率 (%)	88.7	91.9	91.9	92.9
甲苯转化率 (%)	21.7	26.4	27.4	28.2
基于甲苯的二甲苯产率(% 重量)	24.7	30.2	30.9	31.9
对二甲苯选择性 (%)	89.9	89.9	89.7	89.3
甲醇利用度 (%)	48.4	57.0	58.2	59.3

上述示范操作表明通过根据本发明的方法实现的提高的性能。示范操作 1 在本发明范围之外，因为其没有包括在引入芳烃反应物(甲苯)处起的下游引入烷基化试剂(甲醇)。而是在示范操作 1 中 100%甲醇在流化床底部与甲苯进料一起引入。示范操作 2-4 根据本发明的方法进行，得到改进的甲醇和甲苯转化率、改进的二甲苯产率和改进的甲醇利用度，

优于示范操作 1。所有这些改进的结果的实现没有或没有明显地降低对二甲苯的选择性。

实施例 2

该实施例表明通常提高烷基化试剂引入阶段的数量可在甲苯转化率和甲醇利用度方面提高本发明的性能。下述示范操作均根据本发明的方法操作，在实施例 1 中使用的中试设备上进行。操作条件和性能结果如表 2 所示。

表 2

阶段数目	2	4
条 件		
反应器顶压 (psig)	20	20
反应器温度 (°F)	1104	1102
烃 WHSV (小时 ⁻¹)	1.5	1.5
甲醇的总 WHSV (小时 ⁻¹)	0.2	0.2
阶段 1 的%甲醇 (底部)	49	27
阶段 2 的%甲醇	51	24
阶段 3 的%甲醇	0	24
阶段 4 的%甲醇	0	25
阶段 2 的高度 (英尺)	10.8	3.8
阶段 3 的高度 (英尺)	—	10.8
阶段 4 的高度 (英尺)	—	18.0
甲苯与甲醇的总摩尔比	1.8	1.8
水与烃的比	0.5	0.5
反应器进料速度 (ft/s)	2.1	1.9
反应器出料速度 (ft/s)	3.1	3.2
平均反应器床密度 (lb/ft ³)	27	27
性 能		
甲醇转化率 (%)	99.3	97.9
甲苯转化率 (%)	33.2	35.4
基于甲苯的二甲苯产率 (%重量)	37.3	38.7
对二甲苯选择性 (%)	88.7	89.7
甲醇利用度 (%)	58.8	61.8

如该性能数据所证明的，根据本发明的两个工艺产生了很好的结果。然而，当将甲醇引入阶段的数目从 2 增加到 4 时，实现了甲苯转化率和甲醇利用度的增加。该数据与实施例 1 中所示平行。此外，四阶段引入工艺表现出改进的二甲苯产率和对二甲苯选择性。

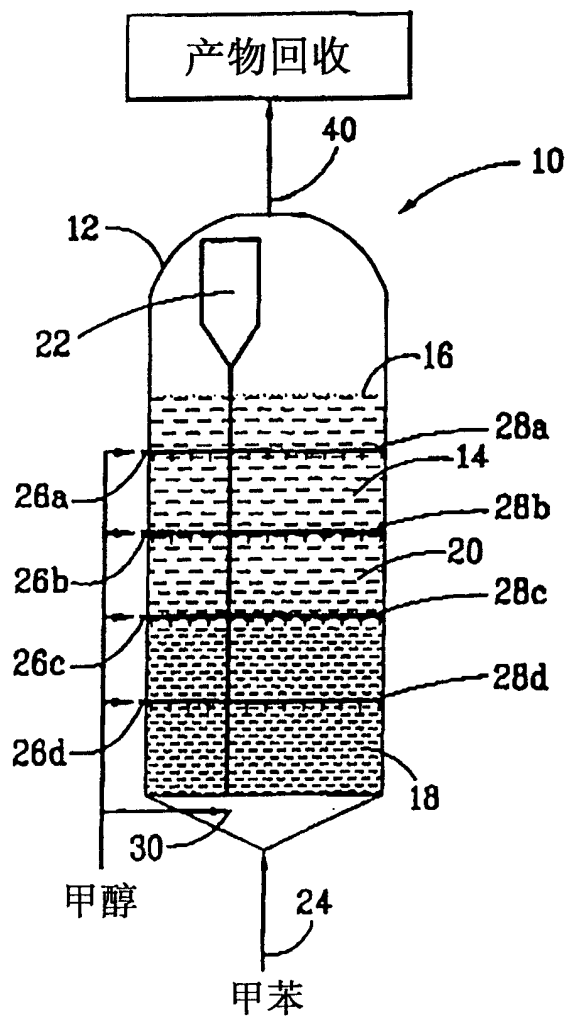


图1