



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113544112 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 23

(21) 申请号 201980088998.6

(22) 申请日 2019.02.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113544112 A

(43) 申请公布日 2021.10.22

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.07.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/016533 2019.02.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/162876 EN 2020.08.13

(73) 专利权人 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
专利权人 环球油品有限责任公司

(72) 发明人 张曙光 周麓波

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 王伦伟 梅黎

(51) Int.Cl.
C07C 37/50 (2006.01)
C07C 37/48 (2006.01)
C07C 39/07 (2006.01)

(56) 对比文件
CA 910920 A, 1972.09.26
CN 108530256 A, 2018.09.14
CN 1727316 A, 2006.02.01
CN 1752058 A, 2006.03.29
US 4431850 A, 1984.02.14
US 4605790 A, 1986.08.12

审查员 张保集

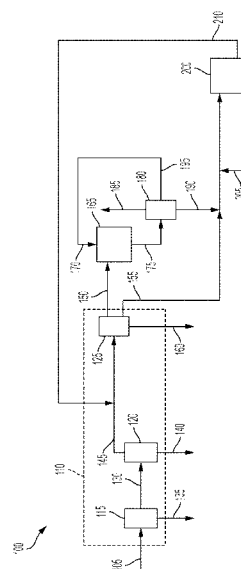
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

脱烷基和烷基转移混合酚以制备甲酚

(57) 摘要

描述了由含有酚的进料生产甲酚的方法。该方法包括脱烷基和烷基转移方法的组合。脱烷基方法将烷基酚物流中的重质烷基酚转化成酚和烯烃。分离出脱烷基方法中产生的烯烃。在脱烷基方法中未转化的甲基酚类和苯酚在烷基转移方法中反应生成甲酚。



1. 一种由含有酚的进料生产甲酚的方法,包括:

将含有酚的进料物流引入第一分离区;

在第一分离区中将含有酚的进料物流至少分离成包含苯酚的苯酚物流、包含重质甲基酚类和重质烷基酚的烷基酚物流、和包含甲酚的甲酚物流,其中所述重质甲基酚类包含具有含两个或更多个碳的烷基的烷基酚;

在脱烷基反应区中在脱烷基催化剂存在和脱烷基条件下将烷基酚物流中的重质烷基酚脱烷基,以产生苯酚、甲酚、重质甲基酚类和烯烃,形成包含所述苯酚、所述甲酚、所述重质甲基酚类和所述烯烃的脱烷基流出物物流;

在脱烷基分离区中将脱烷基流出物物流至少分离成包含所述烯烃的烯烃物流和包含所述苯酚、所述甲酚和所述重质甲基酚类的第二物流;

将来自第一分离区的所述苯酚物流和来自脱烷基分离区的所述第二物流引入烷基转移反应区;

在所述烷基转移反应区中在烷基转移催化剂存在和烷基转移条件下使所述第二物流中的苯酚和重质甲基酚类以及来自第一分离区的所述苯酚物流中的苯酚发生烷基转移以产生额外的甲酚,形成包含所述额外的甲酚、未反应的苯酚、未反应的重质烷基酚和未反应的重质甲基酚类的烷基转移流出物物流;以及

再回收所述甲酚物流,以及任选地回收所述烯烃物流和至少一部分所述苯酚物流中的一者或两者。

2. 根据权利要求1所述的方法,还包括:

将烷基转移流出物物流再循环至第一分离区。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中分离含有酚的进料物流包括通过提取将包含苯酚和烷基酚的酚物流从含有酚的进料物流中分离。

4. 根据权利要求3所述的方法,还包括:

在分离经提取的物流之前分馏含有酚的进料物流。

5. 根据权利要求3所述的方法,还包括:

将经提取的酚物流至少分馏成苯酚物流、烷基酚物流和甲酚物流。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中分馏含有酚的进料物流包括:

将含有酚的进料物流分馏成包含具有沸点低于245°C的组分的物流和包含具有沸点高于245°C的组分的物流,还包括以下中的一个或多个:

从包含具有沸点高于245°C的组分的物流中再回收萘酚;

加氢处理包含具有沸点高于245°C的组分的物流;或

将包含具有沸点高于245°C的组分的物流的至少一部分脱烷基,以形成脱烷基物流,并将至少一部分脱烷基物流进行烷基转移。

7. 根据权利要求5所述的方法,还包括纯化所述甲酚物流。

8. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中分离脱烷基流出物物流包括:

将脱烷基流出物物流至少分馏成所述烯烃物流和所述第二物流。

9. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,还包括:

将新鲜的苯酚输送至烷基转移反应区。

10. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中脱烷基反应条件包括以下中的至少一

种：在存在催化剂的情况下，温度为100至700℃；在不存在催化剂的情况下，温度为400至900℃；压力为1至5 MPa (a)；或WHSV为1至5h⁻¹。

11. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法，其中烷基转移反应条件包括以下中的至少一种：在存在催化剂的情况下，温度为50至700℃；压力为100 kPa (a)至6 MPa (a)；或WHSV为0.1至20h⁻¹。

12. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法，还包括将以下中的一个或多个：水或蒸汽物流、氢气物流或苯物流引入脱烷基反应区。

13. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法，其中所述含有酚的进料物流包括以下中的一个或多个：煤焦油进料物流、轻质油或生物油进料物流。

脱烷基和烷基转移混合酚以制备甲酚

[0001] 发明背景

[0002] 许多可能的进料可包含显著量的酚,其可以难以以成本有效的方式再回收。例如,低温度和中等温度煤焦油通常富含酚类化合物。有时,含量可以接近煤焦油物流的约40重量%。这些酚可使用各种方法从煤焦油中提取,例如用氢氧化钠水溶液洗涤,然后用硫酸或二氧化碳中和,溶剂提取,加压结晶等。然而,所获得的粗酚的组成非常复杂。例如,从沸程为170至240℃的一种重质煤焦油馏分中提取的酚混合物含有60种类型的酚,其中大部分具有低于全煤焦油的1重量%的浓度,如以Wang等人为作者的论文“Extraction and GC/MS analysis of phenolic compounds in low temperature coal tar from Northern Shaanxi”,中国煤炭学会 [J],36(4) (2011), 664-669所公开的。这些酚中的一些也具有非常相似的沸点。这使得它们的分离和纯化极其困难。此外,仅某些酚,例如苯酚、甲酚、二甲苯酚、萘酚和可能的甲基萘酚具有高体积,已被广泛使用,并因此具有经济利益。

[0003] 因此,需要一种以成本有效的方式加工煤焦油和其它含有酚的进料以获得苯酚和甲酚的方法。

[0004] 附图简述

[0005] 图1举例说明了根据本发明的方法的一个实施方案。

[0006] 发明描述

[0007] 希望能够加工含有大量酚(包括苯酚和甲酚)的材料,以从这些材料中再回收酚。对于含有酚的进料物流,指的是来自制药、化学或石油工艺的任何含烃或含水物流,其含有0.1至100重量%,或0.1至80%,或0.1至60%,或0.1至40%,或1至40%,或5至40%,或5至30%的酚。合适的含有酚的进料物流包括但不限于产物物流,如来自煤、木材、植物油的气化和液化的煤焦油、轻质油、生物油和其它生物质材料。

[0008] 粗酚混合物中的烷基酚可以转化为甲酚和/或甲基萘酚/萘酚以易于分离和利用。还产生烯烃,例如乙烯、丙烯和丁烯。这通过将脱烷基和烷基转移方法组合来完成。设计脱烷基方法以将烷基酚物流中的重质烷基酚转化成苯酚、甲基酚类和烯烃。对于“重质烷基酚”,指的是具有含有两个或更多个碳的烷基的烷基酚,例如乙基酚、丙基酚。对于“烷基酚”,指的是甲基酚类(包括单甲基酚、二甲基酚和多甲基酚)和重质烷基酚(具有有两个或更多个碳原子的烷基的酚)。大多数甲基酚类,例如甲酚、二甲苯酚和多-甲基酚在脱烷基方法后保持完整。分离出脱烷基方法中产生的烯烃。甲基酚类和苯酚在烷基化转移方法中反应生成甲酚。

[0009] 脱烷基方法从烷基酚中除去烷基侧链,主要是具有两个或更多个碳原子的烷基。与其它烷基酚相比,甲基酚类的脱烷基是非常困难的。研究已表明,烷基苯和烷基酚的脱烷基的速率常数的对数与从链烷烃中夺取氢化物的焓变在宽范围内具有良好的线性关系。这表明与较长的烷基相比,甲基将极其难以除去。例如,如果推算线性关系,邻甲酚的脱甲基化速率将是邻乙基酚的脱乙基化速率的0.1%,如Mochida et等人所公开的“Linear free energy relationships in heterogeneous catalysis I. Dealkylation of alkylbenzenes on cracking catalysts”, J. Catal., 7 (1967), 386-392。关于烷基

酚在酸催化剂上的脱烷基的研究已经表明,丙基的脱烷基速率大于乙基的脱烷基速率,但链进一步增长不再有影响。研究还表明了,具有支链烷基的酚比相应的正常形式更快地脱烷基,如Krauset等人所报道的“Effects of structure on rate in reactions of organic compounds over solid catalysts”, Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam, 1964, p. 557。

[0010] 脱烷基可以在有或没有催化剂的情况下完成。烷基酚可以在高温下在没有催化剂的情况下通过热裂解而脱烷基。没有催化剂的脱烷基可以是相当能量密集的,因为温度为400至900°C,通常700至900°C。此外,由于羟基的损失,其通常不是选择性的。

[0011] 重质烷基酚的催化脱烷基可以在更温和的条件下完成。典型的温度为100至700°C,或200至540°C。乙基酚和丙基酚可以在例如300至400°C的温度下脱烷基在ZSM-5沸石上制备苯酚和乙烯/丙烯。也报道了在酸性黏土催化剂上的烷基酚脱丁基。可以使用任何合适的脱烷基催化剂,包括但不限于二氧化硅氧化铝、沸石、 γ 氧化铝、氧化铬、其它氧化物或混合氧化物或其组合。

[0012] 脱烷基的压力一般为1至5 MPa (a)。脱烷基反应也可以在真空下进行,例如通常为50 kPa (a),其中最大为20 kPa (a)。重时空速(WHSV)通常为1至5 hr^{-1} 。

[0013] 水/蒸汽可共进料以防止严重的催化剂失活。脱烷基通常在过热蒸汽中进行。典型的蒸汽与烷基酚的摩尔比为0.1:1至10:1,或1:1至8:1。

[0014] 氢气可以共进料到脱烷基反应区以使催化剂失活最小化。氢气与酚的比例通常为0.1:1至10:1,或1:1至4:1。

[0015] 其它共进料包括但不限于极性惰性化合物,例如苯。典型的苯与烷基酚的摩尔比为0.1:1至10:1,或1:1至8:1。

[0016] 重质烷基酚的脱烷基产生苯酚、甲酚、重质甲基酚类(具有多于一个甲基的酚)和烯烃。

[0017] 将脱烷基流出物分离成烯烃物流和包含苯酚、甲酚、重质甲基酚类和未反应的重质烷基酚的酚物流。

[0018] 然后使酚物流中的苯酚和重质甲基酚类烷基转移以形成甲酚。烷基转移是导致烷基从一种有机化合物转移到另一种有机化合物的化学反应。催化剂,特别是沸石催化剂,通常用于实现反应。如果需要,烷基转移催化剂可使用贵金属或贱金属进行金属稳定化,并且可含有合适的粘合剂或基质材料,例如无机氧化物和其它合适的材料。在烷基转移方法中,将多烷基芳烃进料和芳烃进料提供到烷基转移反应区。通常将进料加热至反应温度,并且然后输送通过反应区,该反应区可包括一个或多个单独的反应器。将组合的进料输送通过反应区产生包含未转化的进料和产物单烷基化的烃的流出物物流。

[0019] 烷基转移反应可以与催化复合物接触以任何常规或其它方便的方式进行,并且可包括间歇或连续类型的操作,其中优选连续操作。烷基转移催化剂以固定床形式有效置于垂直管式反应器的反应区中,其中烷基芳族原料以向上流或向下流方式注入通过床。

[0020] 对于烷基转移,温度通常为50至700°C或200至540°C。烷基转移区通常在约100 kPa (a)至6 MPa (a)的压力下操作。WHSV通常为0.1至20 hr^{-1} ,或0.1至10 hr^{-1} 。

[0021] 通常选择在高活性水平下具有相对高稳定性的催化剂。合适的烷基转移催化剂包括但不限于如本领域已知的沸石、酸性黏土、二氧化硅氧化铝、酸性树脂、混合金属氧化物

等。

[0022] 苯酚与甲基的比例应为1:1或更高。另外的苯酚的存在改善反应动力学。如果方法不提供或产生足够的苯酚,则可需要加入新鲜的苯酚。

[0023] 例如,Moeketsi, K, M.S.以论文“Transalkylation of higher methylphenols with phenol to produce cresols and xylenols”, Univ. of Cape Town,五月2007报道了在350°C左右在沸石催化剂上将重质甲基酚类与苯酚烷基转移以产生甲酚和二甲苯酚。

[0024] 烷基转移流出物物流包含甲酚、未反应的苯酚和重质甲基酚类以及重质烷基酚,并被再循环到粗酚进料中。

[0025] 本发明的一个方面是由含有酚的进料生产甲酚的方法。在一个实施方案中,方法包括:将含有酚的进料物流引入第一分离区,其中在第一分离区中,将所述含有酚的进料物流至少分离成包含苯酚的苯酚物流、包含重质甲基酚类和重质烷基酚的烷基酚物流、以及包含甲酚的甲酚物流。烷基酚物流中的重质烷基酚在脱烷基反应区中在脱烷基条件下进行脱烷基,以制备包含苯酚、甲酚、重质甲基酚类和烯烃的脱烷基流出物物流。在脱烷基分离区中将脱烷基流出物物流至少分离成包含烯烃的烯烃物流和包含苯酚、甲酚和重质甲基酚类的第二物流。所述第二物流在烷基转移反应区中在烷基转移条件下被烷基转移以产生包含甲酚、未反应的苯酚、未反应的重质烷基酚和未反应的重质甲基酚类的烷基转移流出物物流。再回收以下中的一个或多个:至少一部分苯酚物流、烯烃物流或甲酚物流。

[0026] 在一些实施方案中,方法还包括:将烷基转移流出物物流再循环至第一分离区。

[0027] 在一些实施方案中,方法还包括:将苯酚物流从第一分离区输送到烷基转移反应区。

[0028] 在一些实施方案中,分离含有酚的进料物流包括通过提取将包含苯酚和烷基酚的酚物流从含有酚的进料物流中分离。

[0029] 在一些实施方案中,方法还包括:在分离经提取的物流之前分馏含有酚的进料物流。

[0030] 在一些实施方案中,方法还包括:将经提取的酚物流至少分馏成苯酚物流、烷基酚物流和甲酚物流。

[0031] 在一些实施方案中,方法还包括纯化甲酚物流。

[0032] 在一些实施方案中,分离脱烷基流出物物流包括:将脱烷基流出物物流至少分馏成烯烃物流和第二物流。

[0033] 在一些实施方案中,方法还包括:将新鲜的苯酚输送至烷基转移反应区。

[0034] 在一些实施方案中,脱烷基反应条件包括以下中的至少一种:在存在催化剂的情况下,温度为100至700°C;在不存在催化剂的情况下,温度为400至900°C;压力为1至5 MPa (a);或WHSV为1至5h⁻¹。

[0035] 在一些实施方案中,烷基转移反应条件包括以下中的至少一种:在存在催化剂的情况下,温度为50至700°C;压力为100 kPa (a)至6 MPa (a);或WHSV为0.1至20h⁻¹。

[0036] 在一些实施方案中,在催化剂存在下进行重质烷基酚的脱烷基,或在催化剂存在下进行第二物流的烷基转移,或进行两者。

[0037] 在一些实施方案中,方法还包括将以下中的一个或多个:水或蒸汽物流、氢气物流或苯物流引入脱烷基反应区。

[0038] 在一些实施方案中,分馏含有酚的进料物流包括:将含有酚的进料物流分馏成包含具有沸点低于245°C的组分的物流和包含具有沸点高于245°C的组分的物流,还包括以下中的一个或多个:从包含具有沸点高于245°C的组分的物流中再回收萘酚;加氢处理包含具有沸点高于245°C的组分的物流;或使包含具有沸点高于245°C的组分的物流的至少一部分脱烷基以形成脱烷基物流,并使至少一部分脱烷基物流烷基转移。

[0039] 在一些实施方案中,含有酚的进料物流包括以下中的一个或多个:煤焦油进料物流、木材进料物流、生物质进料物流和木质素进料物流。

[0040] 本发明的另一方面是从含有酚的进料生产甲酚的方法。在一个实施方案中,方法包括:将含有酚的进料物流引入第一分离区中,并在第一分离区中将含有酚的进料物流至少分离成包含苯酚的苯酚物流、包含重质甲基酚类和重质烷基酚的烷基酚物流、和包含甲酚的甲酚物流。烷基酚物流中的重质烷基酚在脱烷基反应区中在脱烷基条件下进行脱烷基,以生成包含苯酚、甲酚、重质甲基酚类和烯烃的脱烷基流出物物流。在脱烷基分离区中将脱烷基流出物物流至少分离成包含烯烃的烯烃物流和包含苯酚、甲酚和重质甲基酚类的第二物流。第二物流在烷基转移反应区中在烷基转移条件下被烷基转移以产生包含甲酚、未反应的苯酚、未反应的重质烷基酚和未反应的重质甲基酚类的烷基转移流出物物流。烷基转移流出物物流被再循环到分离区。再回收以下中的一个或多个:至少一部分苯酚物流、烯烃物流或甲酚物流。

[0041] 在一些实施方案中,分离含有酚的进料物流包括:通过提取从含有酚的进料物流中分离出包含苯酚和烷基酚的经提取的酚物流;将经提取的酚物流至少分馏成苯酚物流、烷基酚物流和甲酚物流;和任选地,在提取经提取的酚物流之前,分馏含有酚的进料物流。

[0042] 在一些实施方案中,脱烷基反应条件包括以下中的至少一种:在存在催化剂的情况下,温度为100至700°C;在不存在催化剂的情况下,温度为700至900°C;压力为1至5 MPa (a);或WHSV为1至5h⁻¹。

[0043] 在一些实施方案中,烷基转移反应条件包括以下中的至少一种:在存在催化剂的情况下,温度为50至700°C;压力为100 kPa (a)至6 MPa (a);或WHSV为0.1至20h⁻¹。

[0044] 在一些实施方案中,在催化剂存在下进行重质烷基酚的脱烷基,或在催化剂存在下进行第二物流的烷基转移,或进行两者。

[0045] 图示出了方法100的一个实施方案。为了方便,将使用煤焦油进料物流105讨论方法100。本领域技术人员将认识到也可以使用其它含有酚的进料。将含有酚的煤焦油进料物流105送至进料分离区110。在图中所示的实施方案中,进料分离区110包括第一分馏区115、提取区120和第二分馏区125。煤焦油进料物流105在第一分馏区115中分馏。将在大气压下沸点低于245°C的馏分130进料至提取区120,而沸点高于245°C的馏分135可送至进一步加工。

[0046] 在提取区120中将馏分130分离成烃物流140和经提取的酚物流145。烃物流140可以被送去进一步加工或与馏分135组合。

[0047] 经提取的酚物流145包含苯酚和烷基酚。将经提取的酚物流145送到第二分馏区125,在那里它被分离成包含重质烷基酚和重质甲基酚类的重质烷基酚物流150、包含苯酚的苯酚物流155和包含甲酚的甲酚物流160。

[0048] 将重质烷基酚物流150进料至脱烷基反应区165。控制反应条件,以便主要除去具

有两个或更多个碳的烷基,而保留甲基和羟基。将蒸汽物流170进料到脱烷基反应区165中以保持催化剂活性。

[0049] 脱烷基流出物175包含苯酚、重质甲基酚类和烯烃,以及未反应的重质烷基酚。将脱烷基流出物175送到脱烷基分离区180,在那里它被分离成包含烯烃的烯烃物流185和包含苯酚、重质甲基酚类和未反应的重质烷基酚的第二物流190。脱烷基流出物175还可含有水,其可以作为水物流195分离出来并再循环到脱烷基反应区165。

[0050] 将第二物流190与苯酚物流155一起送至烷基转移反应区200。任选地,根据重质甲基酚类中甲基的含量,在需要的情况下可以将新鲜苯酚物流205送至烷基转移反应区200。应该有足够的苯酚与重质甲基酚类反应形成甲酚。

[0051] 将包含甲酚的烷基转移流出物物流210送至分离区110,在那里其与经提取的酚物流145组合并送至第二分馏区125。

[0052] 甲酚物流160中的甲酚的进一步加工可以通过使用诸如蒸馏、结晶和/或提取的技术纯化来完成,以获得更高价值的异构体,如例如间甲酚。

[0053] 如本文所用,术语“区”可以指包括一个或多个设备项和/或一个或多个子区的区域。设备项可以包括一个或多个反应器或反应容器、加热器、交换器、管道、泵、压缩机和控制器。另外,设备项,例如反应器、干燥器或容器,可以进一步包括一个或多个区或子区。

[0054] 如所描述的,图中的方法流程线可以可互换地指如例如管线、管道、支路、分配器、物流、流出物、进料、产物、部分、催化剂、采出、再循环、吸入、排出和腐蚀剂(caustics)。

[0055] 虽然在本发明的前述详细描述中已经呈现了至少一个示例性实施方案,但是应当理解,存在大量的变型。还应当理解,一个或多个示例性实施方案仅是实例,而不意在以任何方式限制本发明的范围、应用或配置。而是,前述详细描述将为本领域技术人员提供用于实现本发明的示例性实施方案的方便的路线图。应当理解,在不背离如所附权利要求中阐述的本发明的范围的情况下,可对示例性实施方案中描述的元件的功能和布置进行各种改变。

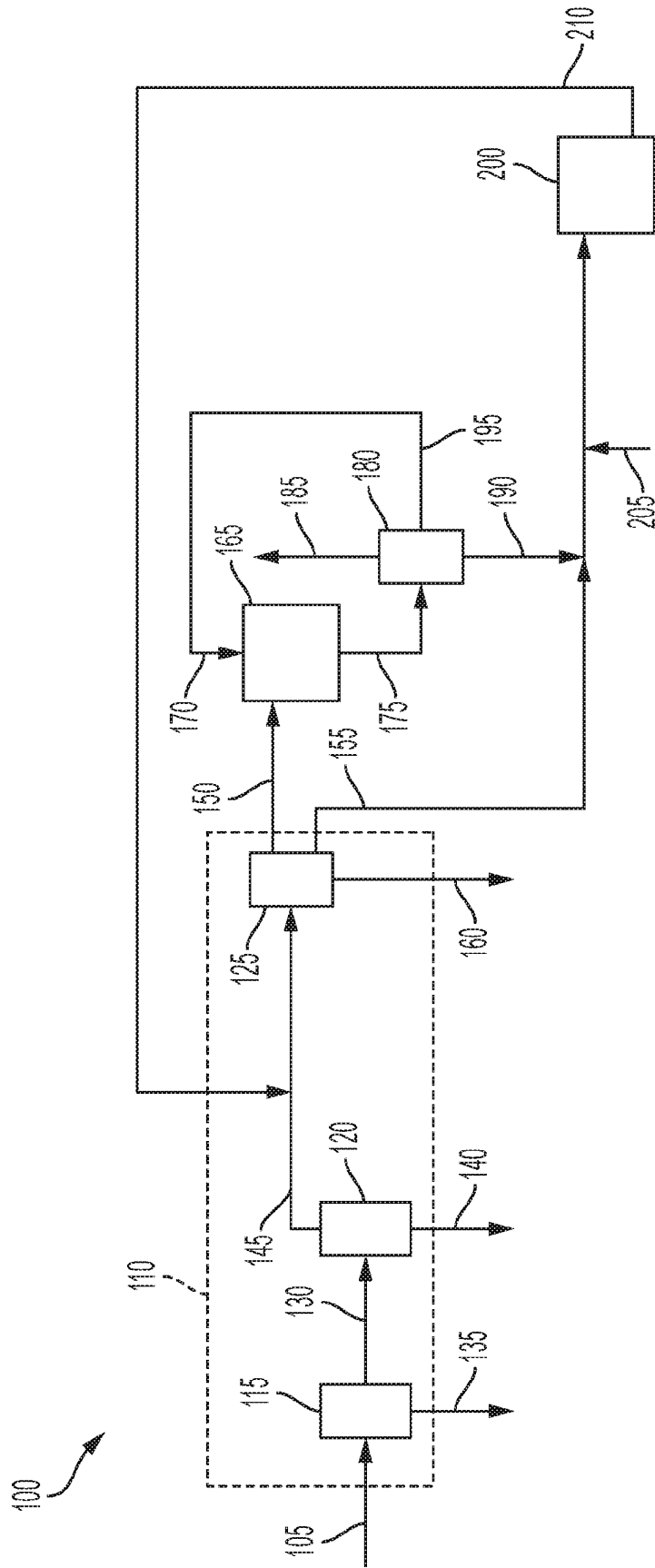


图 1