



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103797091 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201180072935. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 11. 30

C10G 29/20(2006. 01)

C07C 2/66(2006. 01)

(30) 优先权数据

PCT/US2011/048463 2011. 08. 19 US

(56) 对比文件

EP 0485683 B1, 2001. 01. 10,

US 6008422 A, 1999. 12. 28,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 19

审查员 张宪国

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/062635 2011. 11. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/028215 EN 2013. 02. 28

(73) 专利权人 巴杰许可有限责任公司

地址 美国马萨诸塞

(72) 发明人 S·Y·H·黄 R·伯克霍夫

R·F·瓜里诺 J·E·莫伊

G·冯万尼

(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 11038

代理人 孙悦

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

降低汽油的苯含量的方法

(57) 摘要

描述了烷基化精炼汽油料流中含有的苯的方法,其中精炼汽油料流与包括一种或多种 C2-C5 烯烃的烷基化试剂在烷基化反应区在烷基化条件下接触以产生烷基化的流出物。该烷基化反应区包括至少第一烷基化反应级和第二烷基化反应级,将所述烷基化试剂的一部分供料至所述第一和第二烷基化反应级的每一个使得虽然至烷基化反应的总进料中可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比小于 1,但第一和第二烷基化反应级的每一个的入口处的可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比为至少 1.0。

1. 使精炼汽油料流中含有的苯烷基化的方法,所述方法包括使所述精炼汽油料流与包括一种或多种C2-C5烯烃的烷基化试剂在烷基化反应区在烷基化条件下接触以产生烷基化的流出物,其中所述烷基化反应区包括至少第一烷基化反应级和第二烷基化反应级,其中所述烷基化试剂的一部分供料至所述第一和第二烷基化反应级的每一个,使得虽然至烷基化反应区的总进料中可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比小于1,但在所述第一和第二烷基化反应级的每一个的入口处的可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比为至少1.0。

2. 根据权利要求1的方法,其中在所述第一和第二烷基化反应级的每一个的入口处的可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比为1.0-2.0。

3. 根据权利要求1的方法,其中将所述烷基化的流出物从所述烷基化反应区除去,并且没有再循环到所述第一和第二烷基化反应级的任一个中。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述精炼汽油料流是重整油或轻质石脑油。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述烷基化试剂是丙烯。

6. 根据权利要求1的方法,其中所述精炼汽油料流包含至少10wt%的苯。

7. 根据权利要求1的方法,其中所述烷基化的流出物包含少于1体积%的苯。

8. 根据权利要求1的方法,其中所述烷基化的流出物包含少于0.62体积%的苯。

9. 根据权利要求1的方法,其中所述烷基化的流出物包含不超过2体积%的沸点大于1,3,5-三异丙基苯的沸点的化合物。

10. 根据权利要求1的方法,其中所述第一和第二烷基化反应级的每一个中的烷基化反应在包括MWW沸石的催化剂上进行。

11. 根据权利要求1的方法,其中所述精炼汽油料流在所述接触期间基本上在液相中。

降低汽油的苯含量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及降低汽油的苯含量的方法。

[0002] 背景

[0003] 苯被视为是对环境有害的。因此,加州和美国环保局提出了限制汽油中可存在的苯量的规定。自2011年1月起,US MSAT-2(移动源空气毒物)规定将要求汽油中的年平均苯含量降低至不大于0.62体积%。

[0004] 一种降低汽油的苯含量的已知方法是利用低级烯烃来选择性烷基化苯。例如,Holtermann等人的美国专利No.5,149,894描述了一种将汽油共混原料中的苯转化成烷基化的苯的方法。该方法包括使含苯的汽油共混原料与C2-C4烯烃料流在含沸石SSZ-25的催化剂存在下接触以产生具有降低苯含量的烷基化的轻质烃料流。

[0005] Cheng等人的美国专利No.5,545,788描述了一种通过重整油的烷基化来除去汽油中大部分苯来制备更环境友好的汽油的方法。该方法包括利用轻质烯烃进料在低温下用沸石催化剂MCM-49进行烷基化。

[0006] Umansky等人的美国专利No.7,476,774描述了一种方法,其中包括乙烯和丙烯的轻质烯烃从精炼废气,例如从催化裂化单元,提取进入轻质芳族物质料流,例如含苯和其他单环芳族化合物的重整油,然后该轻质芳族物质料流与轻质烯烃反应形成烷基芳族物质的汽油沸程产物含。烷基化反应在液相进行,其中催化剂优选包括MWW系沸石的成员,例如MCM-22,采用固定的催化剂床。

[0007] 然而,除了限制汽油中的苯含量,目前和今后的法规还限制残余物的含量,该残余物由沸点在汽油沸程以外的重质烃组分组成。美国汽车火花点火发动机燃料的标准说明书(ASTM D4814)要求,汽油产品中的残留物(重质)不超过2体积%。由于关于苯的法规越来越严格,符合重质物含量逐渐成为问题,因为用于烷基化汽油中的苯的轻质烯烃能够发生不期望的竞争反应,例如烯烃低聚以产生例如C6-C8烯烃。接下来的芳族物质烷基化反应导致形成沸点在典型的汽油沸程以外的重质组分。

[0008] 根据本发明,现已发现,在含苯的汽油料流(例如重整油或轻质石脑油)的烷基化中,烯烃烷基化试剂使重质组分不期望的形成可以通过在至少两级中进行烷基化反应,并在两级之间分开烯烃进料,从而使该进料中可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比为至少1.0来降低。

[0009] 发明概述

[0010] 在一方面,本发明在于使精炼汽油料流中含有的苯烷基化的方法,所述方法包括使所述精炼汽油料流与包括一种或多种C2-C5烯烃的烷基化试剂在烷基化反应区在烷基化条件下接触以产生烷基化的流出物,其中所述烷基化反应区包括至少第一烷基化反应级和第二烷基化反应级,其中所述烷基化试剂的一部分供料至所述第一和第二烷基化反应级的每一个,使得虽然至烷基化反应的总进料中可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比小于1,但在所述第一和第二烷基化反应级的每一个的入口处的可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比为至少1.0,例如约1.0-约2.0。

[0011] 来自烷基化反应区的烷基化的流出物可从烷基化反应区除去,并且不再循环到第一和第二烷基化反应级的任一个。

[0012] 精炼汽油料流可为,例如,重整油或轻质石脑油。烷基化试剂可为,例如,丙烯。

[0013] 精炼汽油料流可包含至少10wt%的苯。来自反应区的流出物可包含少于1体积%的苯,例如,少于0.62体积%的苯。

[0014] 来自反应区的烷基化的流出物可包含不超过2体积%的沸点大于1,3,5-三异丙基苯的沸点的化合物。

[0015] 所述第一和第二烷基化反应级的每一个中的烷基化反应可在包括MWW沸石的催化剂上发生。

[0016] 精炼汽油料流烷基化反应区与烷基化试剂接触期间可基本上在液相中。

[0017] 发明详述

[0018] 可被烷基化以降低苯含量的精炼料流包括含有苯和烷基苯的料流。此类料流的实例包括重整油和石脑油料流,特别是轻质石脑油料流(典型地在约40°C-约150°C的范围沸腾)。精炼料流的共混物也可被烷基化。

[0019] 重整油具有高的辛烷值,这归因于它们高的芳族物质含量。然而,重整油中高浓度的苯(例如,4-6wt%),在环境考量要求汽油产品中低的苯含量(不大于1vol%)时,会限制重整油作为共混组分的用途。各种努力降低重整油中的苯含量,例如,选择氢化,高温流化床MBR,用甲醇重整油烷基化,然而它们都受制于与C5+非芳族物质不期望的裂化相关的辛烷损失或总液体产物损失。

[0020] 本发明涉及一种方法,其中含苯的重整油以及其他精炼料流通过烷基化来处理以降低苯含量。可使较高沸点的芳族物质例如二甲苯的不期望的烷基化最小化。

[0021] 本发明中采用的催化剂可包括MWW成员系列沸石。MWW系的沸石描述于美国专利No.7,476,774中。

[0022] 用于本发明的合适的烷基化试剂的实例是烯烃,例如乙烯、丙烯、丁烯、和戊烯。轻质烯烃的混合物在本发明的烷基化方法中特别用作烷基化试剂。因此,乙烯、丙烯、丁烯、和/或戊烯的混合物作为多种精炼料流(例如,燃料气,含乙烯、丙烯等的煤气厂废气,含轻质烯烃的石脑油裂解器废气,精炼FCC丙烷/丙烯料流,和FCC废气等)的主要成分是本发明有用的烷基化试剂。适于用作烷基化试剂的烯烃含料流的实例的组成描述于例如美国专利No.7,476,774中。

[0023] 进行所述烷基化方法,使得有机反应物,即可烷基化的芳族化合物和烷基化试剂,与沸石催化剂组合物在包括串联连接的至少第一烷基化反应级和第二烷基化反应级的合适的反应区中接触。例如,烷基化方法可在含第一和第二催化剂组合物固定床的流动反应器中进行。将相等份的烷基化试剂供料至各反应级,同时将全部汽油进料供应到第一烷基化级。这样,虽然至所述方法的总进料中可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比小于1,但第一和第二烷基化反应级的每一个的入口处的可烷基化的芳族物质与烷基化试剂的摩尔比为至少1.0,例如1-2。

[0024] 烷基化方法典型地在包括以下的条件下进行:约0°C-约500°C的温度,例如,约50°C-约250°C,约0.2-约250个大气压的压力,例如,约1-约25个大气压,进料重时空速(WHSV)0.1hr⁻¹-500hr⁻¹,例如,0.5hr⁻¹-100hr⁻¹。后者WHSV基于活化催化剂(以及如存在的基料)的

总重量计。

[0025] 反应物可在气相或液相中或在液相和气相的混合中。反应物可为纯净的,即不含掺混合物或没有被其他物质稀释,或者它们可以与沸石催化剂组合物在载气或稀释剂(例如,氢气或氮气)的辅助下接触。

[0026] 催化剂体系

[0027] 本方法的烷基化中采用的催化剂体系优选为基于MWW系的沸石的催化剂体系,因为这些催化剂对采用轻质烯烃、特别是丙烯的期望的芳族物质烷基化反应来说,表现出优异的活性。然而,也可使用其它分子筛催化剂进行这样的烷基化,包括基于ZSM-12的催化剂,如美国专利3,755,483和4,393,262关于由精炼苯和丙烯制造石化枯烯所述,或基于沸石B的催化剂,如美国专利No.4,891,458所述,它们都报道了对通过丙烯进行的轻质芳族物质烷基化具有活性。

[0028] MWW沸石

[0029] MWW系沸石材料获得认知是由于其具有独特和令人感兴趣的催化性质的特性框架结构。MWW的结构由两种独立的孔体系组成:正弦十元环[10MR]二维管道,其由第二二维孔体系彼此分开,该第二二维孔体系包括通过10MR窗口彼此连接的12MR超笼。MWW框架的结晶体系是六面体的,分子沿沸石中的[100]面扩散,即在孔之间没有沿c方向的联络。在MWW型沸石的六面板状晶体中,晶体由相对少量的沿c方向的单元形成,由此催化活性很大程度上是由位于晶体外部表面上的杯形空腔形式的活性位点带来的。在催化剂系例如MCM-22的某些成员的内部结构中,杯形空腔结合到一起形成超笼。在Leonovicz等人在Science264,1910-1913[1994]中首次宣布以来,MCM-22系沸石受到了大量科学关注,之后认知该系包括许多沸石类材料,例如PSH3,MCM-22,MCM-49,MCM-56,SSZ-25,ERB-1,ITQ-1等,Lobo等人的AlChE Annual Meeting1999,Paper292J。

[0030] 多种MCM-22系之间的关系在许多出版物中有述。该系的重要成员有MCM-22、MCM-36、MCM-49和MCM-56。当由包括二氧化硅、氧化铝和钠源以及作为有机模板的六亚甲基亚胺的混合物初始合成时,初始产物为MCM-22前体或MCM-56,这取决于初始合成混合物中的二氧化硅:氧化铝比例。在二氧化硅:氧化铝比例大于20时,产生包括H键合的竖直排列层的MCM-22前体,而在较低二氧化硅:氧化铝比例时产生随机取向的、非键合层的MCM-56。这两种材料都可通过使用柱化剂以及煅烧转化成膨胀材料,这产生了层状、柱形结构的MCM-36。合成后原样的MCM-22前体可以通过煅烧直接转化成MCM-22,MCM-22与煅烧的MCM-49相同,是通过随机取向的、合成后原样的MCM-56的结晶获得的中间产物。在MCM-49中,各层是共价键合的,其中层间距稍大于煅烧MCM-22/MCM-49材料中的层间距。合成后原样的MCM-56可对其本身煅烧形成煅烧MCM-56,这与煅烧MCM-22/MCM-49的区别在于具有随机取向的结构,而非层状结构。在专利文献中,MCM-22描述于美国专利No.4,954,325以及美国专利No.5,250,777;5,284,643和5,382,742。MCM-49描述于美国专利No.5,236,575;MCM-36描述于美国专利No.5,229,341,MCM-56描述于美国专利No.5,362,697。

[0031] 用作催化剂体系的MWW组分的优选沸石类材料是MCM-22。已经发现,MCM-22可以新鲜状态使用,即之前没有被用作催化剂,或者可使用再生MCM-22。再生MCM-22可在其用于其适用的任何催化过程后使用,但发现在本缩合方法中高度有效的再生MCM-22的一种形式是之前用于生产芳族物质例如乙苯或枯烯的MCM-22,通常利用例如烷基化和烷基化转移反

应。枯烯生产(烷基化)方法描述于美国专利No.4,992,606(Kushnerick等人)。乙苯生产方法描述于美国专利No.3,751,504(Keown);美国专利No.4,547,605(Kresge);和美国专利No.4,016,218(Haag);美国专利No.4,962,256;4,992,606;4,954,663;5,001,295;和5,043,501描述了芳族化合物的烷基化,其中用包括MWW沸石例如PSH-3或MCM-22的催化剂利用各种烷基化试剂。美国专利No.5,334,795描述了利用MCM-22进行乙苯液相合成。

[0032] MCM-22催化剂可在芳族物质生产工艺中催化使用后通过与用于其它沸石催化剂的那些类似的常规空气氧化技术来再生。

[0033] 催化剂基质

[0034] 除了沸石类组分,催化剂通常含有基质材料或基料以赋予催化剂足够的强度以及在催化剂中提供期望的孔隙度特性。然而,高活性催化剂可通过使用合适的挤出技术以不含基料的形式配制,例如,美国专利No.4,908,120中所述。当使用时,基质材料合适地包括氧化铝、二氧化硅、二氧化硅氧化铝、氧化钛、氧化锆和其他常用于配制分子筛催化剂的无机氧化物材料。对于在本方法中使用,在最终有基质的催化剂中沸石(例如MCM-22或ZSM-5型(中等孔尺寸)沸石)的含量典型地为20-70重量%,在大多数情况下为25-65重量%。在有基质的催化剂的制备中,将活性成分典型地与基质材料利用催化剂和基质的水性悬液捣碎,之后将活性组分和基质挤出成期望的形状,例如,圆柱体、中空圆柱体、三叶形、四叶形等。基料材料例如粘土可在捣碎期间加入以便于挤出,提高最终催化材料的强度,以及赋予其他期望的固体状态性质。粘土的量一般不超过总最终催化剂的10重量%。未粘结的(或自粘结的)催化剂合适地通过美国专利No.4,582,815中所述的挤出方法制备,参考该文献中关于方法以及通过使用该方法而获得的挤出产物的说明。其中所述的方法能够使挤出物具有在常规挤出设备上产生的高约束性强度,因此,该方法适于制备富含二氧化硅的催化剂。该催化剂通过在0.25-10wt%碱性物质例如氢氧化钠存在下用水将沸石捣碎至25-75wt%的固含量来制备。进一步的细节参见美国专利No.4,582,815。

[0035] 比较例1

[0036] 利用丙烯进行的合成苯含重整油料流的烷基化在固定床贯流式反应器中进行。该反应器加载有固定床烷基化催化剂。合成重整油进料包含15%苯、4%甲苯和81%正庚烷,将该进料以100克/小时的流速引入反应器,并在引入丙烯进料将反应器加热到200°C的反应温度。将反应器压力保持在反应混合物的蒸气压力之上以确保液相运行。反应器性能在三种不同丙烯进料速率下评价。结果列于表1中,其中进料速率表示为1A、1B和1C。

[0037] 表1

[0038]

情况	1A	1B	1C
进料芳族物质与丙烯的比例(摩尔)	0.92	0.80	0.65
反应器入口处芳族物质与丙烯的比例(摩尔)	0.92	0.80	0.65
流出物苯(体积%)	2.3	1.6	0.70
流出物重质(体积%)	0.8	1.3	2.9
苯转化率(%)	82	87	94

[0039] 如表1中所示,反应器流出物中的苯含量随着丙烯进料提高而降低。然而,流出物重质含量也随着丙烯进料提高而提高,并且在达到目标0.62体积%苯含量之前就超过了2体积%。重质成分包括沸点高于1,3,5-三异丙基苯的所有化合物。因此,该反应器体系不能同时实现高的苯转化率和低的重质物产生,并且不能在不对反应器流出物进行分馏以除去过量苯和/或重质物的情况下就生产既符合<0.62体积%苯含量由符合<2体积%的蒸馏残余物规定的汽油产物。

[0040] 实施例2

[0041] 将第二反应器串联连接到比较例1的第一反应器下游。将重整油进料与第一份相同的丙烯进料一起供入第一反应器。将来自第一反应器的流出物与第二等份丙烯进料一起供入第二反应器。将比较例1中所述的相同合成重整油进料以100克/小时的流速引入第一反应器,并在引入丙烯进料前将各反应器加热到200°C的反应温度。将反应器压力保持在反应混合物的蒸气压力之上以确保液相运行。对反应器性能在三种不同丙烯进料速率下评价,并且丙烯进料在两个反应器中等同分布。结果列于表2,其中进料速率表示为2A、2B和2C。

[0042] 表2

[0043]

进料速率	2A	2B	2C
进料芳族物质与丙烯比例(摩尔)	0.80	0.70	0.66
在各反应器入口处芳族物质与丙烯比例(摩尔)	1.6	1.4	1.3
流出物苯(体积%)	1.4	0.82	0.59
流出物重质(体积%)	0.8	1.3	1.7
苯转化率(%)	89	93	95

[0044] 由于合成重整油进料经过两个反应器,同时丙烯进料均匀地分布在两个反应器中并且在第一反应器中被完全消耗,在两个反应器的每一个的入口处的芳族物质与丙烯的比例为总进料中该比例的两倍。如表2中所示,随着丙烯进料提高,反应器流出物中的苯含量下降并且重质含量提高,与比较例中所示的情形相同。然而,本实施例中的苯含量在重质物含量超过2体积%的限制前达到了期望的<0.62体积%的水平。因此,本实施例中采用的双反应器体系显示出能够同时实现高的苯转化率和低的重质物产生,并且在不对反应器流出物进行分馏以除去过量苯和/或重质物的情况下就生产既符合<0.62体积%苯含量又符合<2体积%蒸馏残余物规定的汽油产物。通过比较比较例1和本实施例2的结果,发现反应器入口芳族物质与丙烯(A/P)的摩尔比例是影响重质产生的主要因素。随着A/P比例降低,越来越对的丙烯低聚和裂化。与此同时,这些低聚物与苯和烷基化的苯反应形成重质物。通过控制反应器入口处芳族物质与丙烯的比例,则能够控制丙烯低聚反应和重质物产生。