

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 15/02
C07C 6/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01105840.4

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 1 日 [11] 授权公告号 CN 1164540C

[22] 申请日 2001.4.4 [21] 申请号 01105840.4
[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同专利权人 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 程文才 杨德琴 孔德金 阮 旻
审查员 陈俊霞

[74] 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限责
任公司
代理人 陈志良

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 苯与重质芳烃烷基转移方法
[57] 摘要

本发明涉及苯与重质芳烃烷基转移方法，以苯、C₁₀芳烃或/和 C₁₁芳烃为原料，在固定床反应器中，临氢条件下以负载铈和选自铁、钴、镍或钼中的至少一种金属或氧化物的氢型丝光沸石、β-沸石或 Y-沸石为催化剂，在温度 300~600℃，压力 1.5~6.0MPa 条件下反应生成 C₇~C₉芳烃和 C₁~C₄的石蜡烃。该工艺具有特别适于苯与 C₁₀芳烃或/和 C₁₁芳烃的烷基转移反应，且能有效地将苯和重质芳烃转化成附加值大的甲苯、碳八芳烃和碳九芳烃的优点，可用于工业生产中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种苯与重质芳烃烷基转移方法，以苯和重质芳烃为原料进行烷基转移反应，生成 $C_7 \sim C_9$ 芳烃以及 $C_1 \sim C_4$ 的石蜡烃，其中重质芳烃为 C_{10} 或/和 C_{11} 芳烃，其反应条件为：

a) 在临氢条件下，原料苯和重质芳烃通过气固相固定床反应器与催化剂接触，苯与重质芳烃的重量比为 $10 \sim 80 : 90 \sim 20$ ，反应温度为 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ ，反应压力为 $1.5 \sim 6.0\text{MPa}$ ，原料芳烃重量空速为 $0.5 \sim 2.0 \text{ 小时}^{-1}$ ，氢烃摩尔比为 $2 \sim 10$ ；

b) 所用的催化剂以重量份数计含氢型沸石 $20 \sim 90$ 份， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 $10 \sim 50$ ，在氢型沸石上负载了铈的金属或氧化物 $0.05 \sim 10$ 份，至少一种选自铁、钴、镍或钼的金属或氧化物 $0 \sim 10$ 份，在催化剂中粘结剂氧化铝为 $10 \sim 60$ 份。

2、根据权利要求 1 所述苯与重质芳烃烷基转移方法，其特征在于重质芳烃为 C_{10} 芳烃，生成 $C_7 \sim C_9$ 芳烃为甲苯、二甲苯、乙苯、甲乙苯或/和三甲苯。

3、根据权利要求 1 所述苯与重质芳烃烷基转移方法，其特征在于 $C_1 \sim C_4$ 的石蜡烃为甲烷、乙烷、丙烷或/和丁烷。

4、根据权利要求 1 所述苯与重质芳烃烷基转移方法，其特征在于以重量份数计铈的金属或氧化物为 $0.1 \sim 5$ 份。

5、根据权利要求 1 所述苯与重质芳烃烷基转移方法，其特征在于以重量份数计至少一种选自铁、钴、镍或钼的金属或氧化物为 $0.1 \sim 5$ 份。

6、根据权利要求 1 所述苯与重质芳烃烷基转移方法，其特征在于沸石为丝光沸石、 β 沸石或 Y 沸石。

7、根据权利要求 1 所述苯与重质芳烃烷基转移方法，其特征在于沸石为丝光沸石， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 $10 \sim 30$ 。

苯与重质芳烃烷基转移方法

本发明涉及苯与重质芳烃烷基转移方法，特别是关于苯与重质芳烃进行烷基转移反应生成 $C_7 \sim C_9$ 芳烃的方法。

以往人们通常把 C_9A 、 $C_{10}A$ 及 C_{10} 以上芳烃统称为重芳烃(其中 A 为芳烃)。石油重质芳烃主要来源于轻油裂解生产乙烯装置的副产品；炼油厂催化重整装置的副产品；甲苯歧化与烷基转移装置的副产品。重芳烃的综合利用是人们关心的问题， C_9A 的加工利用已有成熟的方法，较广泛地用作甲苯歧化与烷基转移反应的原料，用来制造苯和二甲苯。因此，在目前的芳烃联合装置中所用的“重质芳烃”术语特指 $C_{10}A$ 及其以上芳烃为主要成分的重质芳烃。目前，芳烃联合装置的副产物重质芳烃 $C_{10}A$ 馏份的组成复杂，除含有 5~20%(重量)的甲乙苯、三甲苯等 C_9A 和茚满外，还含有几十种 $C_{10}A$ 以及 C_{10} 以上的组份，如四甲苯、二甲基乙基苯、二乙苯、甲基萘、二甲基萘等。重质芳烃由于组成复杂，沸点高，目前用途较少。这些组份用作汽油或柴油的掺合组份都不合适，只有一部分用作溶剂油，一部分用于分出其中的均四甲苯，其余大部分作为燃料烧掉，实属浪费。据估计一个年产 22.5 万吨对二甲苯的芳烃联合装置，由于原料油的不同，加工过程和操作参数的不同，每年产生的重芳烃为 2~6 万吨，这是一种宝贵的资源，而目前的芳烃联合装置对 $C_{10}A$ 馏份重质芳烃还没有恰当的处理方法。

在特公昭 51-29131 专利中，用 MoO_3-NiO/Al_2O_3 (13 重量%Mo、5 重量%Ni)催化剂，以 $C_9A-C_{10}A$ (苯 0.81%，甲苯 0.26%， C_8A 0.95%， C_9A 80.96%， $C_{10}A$ 15.23%)为原料，在 6MPa 和 550℃反应条件下，反应产物组成中以重量百分比计为含苯 9.74%、甲苯 30.27%、二甲苯 32.33%、甲乙苯 5.22%以及非芳烃 0.16%。在美国专利 US4172813 中，以 3% WO_3 、5% MoO_3 —60%丝光沸石—40% Al_2O_3 为催化剂，使重质重整液发生选择加氢脱烷基与烷基转移反应。其反应温度为 315~538℃，反应压力为 1.05~3.5MPa，反应原料含非芳烃 0.5%， C_8A 0.4%，甲苯 28.3%，三甲苯 46.6%，甲乙苯 11.6%，茚满加丙苯 2.1%，四甲苯 10.1%， C_{10} 以上芳烃 0.4%。原料中仅含 $C_{10}A$ 10.1%，又含有 28.3%的甲苯，46.6%的三甲苯，因此最主要的反应是甲苯与三甲苯的烷基转移。美国专利 US4341914 中叙述了一种从 C_9A 或 C_7A 与 C_9A 烷基转移生产 C_8A 的方法，从烷基转移反应流出物分出的 C_9A 、

C₁₀A 循环用作烷基转移的原料，提高了 C₈A 的产量。

在上述文献中，进反应器的原料中 C₁₀A 以及 C₁₀ 以上芳烃的含量较低，最多不超过 20%，最主要的反应还是甲苯与 C₉A 的甲苯歧化与烷基转移反应。

重芳烃，特别是 C₁₀A 及其 C₁₁A 以上的重芳烃，无论在甲苯歧化与烷基转移反应过程中，或者加氢脱烷基反应过程中，还伴随发生加氢裂解反应生成碳和饱和烃，芳烃缩合反应生成多环或稠环化合物等副反应，反应温度越高，副反应越大，大分子缩合产物愈多，催化剂结焦也愈多，催化剂活性下降得愈快。C₁₀A 馏份中含有微量的萘、甲基萘、二甲基萘等多环化合物，它们容易使催化剂失活。因此，在甲苯歧化与烷基转移工艺中，为减缓催化剂积碳速度，延长催化剂寿命，除采用临氢操作外，在原料组成方面，一般要求进反应器原料 C₁₀A 含量不超过 4%，最多不超过 8%。茚满、茚满二烯是甲苯歧化与烷基转移催化剂的毒物，通常控制在 0.5% 以下。

中国专利 ZL97106718.X 中公开了一种重质芳烃加氢脱烷基与烷基转移工艺，以 C₁₀ 及其以上重质芳烃为原料，生产 C₆~C₉A，就其化学反应而言，该专利的工艺包括了重质芳烃加氢脱烷基反应，和重质芳烃加氢反应生成的较低级芳烃与 C₁₀A 之间的烷基转移反应。无疑这是 C₁₀ 及其以上重质芳烃利用的途径之一，但重质芳烃加氢脱烷基反应造成了烷基的损失，因而从经济角度看，不够合理。

中国专利 ZL97106719.8 中公开了一种甲苯与重质芳烃歧化与烷基转移工艺，以甲苯、C₁₀ 及其以上芳烃为原料，生产苯、二甲苯、甲乙苯和三甲苯。就其化学反应而言，该工艺的主反应包括了甲苯歧化反应，甲苯与 C₁₀ 及其以上芳烃烷基转移反应，当然，这也是 C₁₀ 及其以上芳烃利用的一种途径，而且是比较经济合理的利用途径之一。

本发明的目的是为了克服以往技术中存在芳烃转换灵活性差，原料中允许重质芳烃含量较低，且需消耗大量甲苯原料的缺点，提供一种新的苯与重质芳烃烷基转移方法。该方法具有能将大量的重质芳烃通过与苯进行烷基转移反应，生成甲苯和二甲苯等较高附加值产品的特点。

本发明的目的是通过以下的技术方案来实现的：一种苯与重质芳烃烷基转移方法，以苯和重质芳烃为原料进行烷基转移反应，生成 C₇~C₉ 芳烃以及 C₁~C₄ 的石蜡烃，其中重质芳烃为 C₁₀ 或/和 C₁₁ 芳烃，其反应条件为：

a) 在临氢条件下，原料苯和重质芳烃通过气固相固定床反应器与催化剂接触，苯与重质芳烃的重量比为 10~80：90~20，反应温度为 300~600℃，反应压力为 1.5~6.0MPa，原料芳烃重量空速为 0.5~2.0 小时⁻¹，氢烃摩尔比为 2~10；

b) 所用的催化剂以重量份数计含氢型沸石 20~90 份, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 10~50, 在氢型沸石上负载了铋的金属或氧化物 0.05~10 份, 至少一种选自铁、钴、镍或钼的金属或氧化物 0~10 份, 在催化剂中粘结剂氧化铝为 10~60 份。

上述技术方案中, 当重芳烃为 C_{10} 芳烃时, 生成 $\text{C}_7\sim\text{C}_9$ 芳烃为甲苯、二甲苯、乙苯、甲乙苯或/和三甲苯。 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的石蜡烃为甲烷、乙烷、丙烷或/和丁烷。催化剂中, 以重量份数计铋的金属或氧化物优选范围为 0.1~5 份, 至少一种选自铁、钴、镍或钼的金属或氧化物优选范围为 0.1~5 份。催化剂中所用沸石优选方案为丝光沸石、 β 沸石或 Y 沸石, 更优选方案为丝光沸石, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 10~30。

本发明采用含铋和选自铁、钴、镍、钼之一种或一种以上助催化剂的氢型沸石催化剂, 反应原料为苯与 C_{10}A 馏份。 C_{10}A 馏分中 C_9A 含量通常不超过 10%(当然也可以含较高的 C_9A), C_{10}A 含量高达 70%以上, 还含有较多的 C_{11}A , 即 C_{10}A 馏分中 C_{10}A 加 C_{11}A 可以高达 90%以上, 茚满含量可高达 2%。本发明用苯与廉价的 C_{10}A 馏份, 通过烷基转移反应, 使 C_{10}A 、 C_{11}A 转化为较高价值的 $\text{C}_7\text{A}\sim\text{C}_9\text{A}$ 的较低级芳烃, C_{10}A 转化率可高达 80%以上, C_{11}A 转化率亦可接近 40%以上, 生成甲苯、 C_8A 、 C_9A 的重量收率可达 88%, 其余为 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的烷烃和环烷烃, 而且主要是 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的烷烃。因此, 本发明是综合利用含 C_{10}A 和 C_{11}A 的重芳烃, 特别是综合利用以 C_{10}A 为主要组份的廉价 C_{10}A 馏份制造甲苯、 C_8A 和 C_9A 的有效方法, 取得了较好的效果。

使用本发明的方法, 借助于苯, 可以使价廉的 C_{10}A 重芳烃(主要为 C_{10}A 和 C_{11}A), 通过烷基转移反应制成甲苯、二甲苯和 C_9A 。二甲苯是聚酯和合成纤维的重要原料; 甲苯是制造三硝基甲苯(炸药)的重要原料。

本发明方法中使用的催化剂可按中国专利 ZL97106719.8 的方法制备。

下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

用于本发明苯与重质芳烃烷基转移工艺的反应原料苯、 C_{10}A 均来源于石油化工芳烃联合装置。

用固定床反应器进行上述芳烃原料烷基转移反应性能评价, 反应器内径 $\phi 20$ 毫米, 长度 1200 毫米, 用不锈钢管制成。采用电加热, 温度自动控制。反应器底部充填 $\phi 5$ 毫米玻璃珠, 反应区内充填 20 克催化剂, 上部充填 $\phi 5$ 毫米玻璃珠, 作为原料预热、汽化之用。原料苯、 C_{10}A 以及 C_{11}A 与氢气混合, 自上而下通过反应器, 发生烷基转移反应, 生成甲苯、乙苯、二甲苯或生成甲苯、乙苯、二甲苯、甲乙苯、三甲苯等较低级芳烃, 以及少量甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等烷烃。本工艺使用氢气, 一方面是副反应——芳烃加氢脱烷基

反应需要消耗氢气，另一方面，氢气的存在主要为了抑制催化剂积碳，用以延长催化剂的运转周期。

苯与 C₁₀ 及其以上芳烃烷基转移反应数据按以下公式处理：

$$\text{苯转化率} = \frac{\text{进反应器苯} - \text{反应器出口苯}}{\text{进反应器苯}} \times 100\% (\text{重量})$$

$$\text{C}_{10}\text{A 转化率} = \frac{\text{进反应器 C}_{10}\text{A} - \text{反应器出口 C}_{10}\text{A}}{\text{进反应器 C}_{10}\text{A}} \times 100\% (\text{重量})$$

$$\text{C}_{11}\text{A 转化率} = \frac{\text{进反应器 C}_{11}\text{A} - \text{反应器出口 C}_{11}\text{A}}{\text{进反应器 C}_{11}\text{A}} \times 100\% (\text{重量})$$

$$\text{甲苯} + \text{C}_8\text{A 选择性} = \frac{\text{生成的甲苯} + \text{C}_8\text{A}}{\text{反应掉的苯} + \text{C}_9\text{A}} \times 100\% (\text{重量})$$

$$\text{C}_7\text{A} \sim \text{C}_9\text{A 选择性} = \frac{\text{反应生成的 C}_7\text{A} \sim \text{C}_9\text{A}}{\text{反应掉的苯} + \text{C}_{10}\text{A} + \text{C}_{11}\text{A}} \times 100\% (\text{重量})$$

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

【实施例 1】

Na₂O 含量小于 0.15%、SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比 12、550℃灼烧失重 10%的铵型丝光沸石粉末或 β-沸石、Y-沸石与 Na₂O 含量小于 0.15%、灼烧失重 30%的拟薄水铝石(α-Al₂O₃·H₂O)混合均匀。用化学纯硝酸铋 [Bi(NO₃)₃·5 H₂O]、化学纯硝酸、水、与选自铁、钴、镍或钼中的至少一种金属或氧化物配成混合溶液。把此混合溶液加至铵型丝光沸石或 β-沸石、Y-沸石与拟薄水铝石的混合物料中，充分混合、捏合均匀，进行挤条成型、烘干、切粒、焙烧活化，分别制得催化剂 A、B、C、D。具体组成如下表：

催化剂	A	B	C	D
Bi	1.0	0.5	0.1	5.0
Fe	/	/	0.1	/
Co	/	/	/	0.1
Mo	/	0.5	0.5	0.1
沸石类型	丝光沸石	β -沸石	β -沸石	Y-沸石

【实施例 2】

用苯/C₁₀A 重量比约为 40/60 的原料, 在临氢条件下, 选用实施例 1 的催化剂 A, 进行苯与 C₁₀A 烷基转移反应, 原料芳烃重量空速 2.0 小时⁻¹, 氢烃摩尔比 4.0, 反应压力 4.0MPa, 反应温度 400℃条件下反应, 原料组成和液体产物组成如下, 重量%:

	NA	B	T	C ₈ A	C ₉ A	C ₁₀ A	C ₁₁ ⁺ A	IND
原料	0.05	39.90	0.05	0.02	4.60	52.33	2.32	0.73
液体产物	3.40	18.00	17.25	30.09	18.00	11.47	1.75	0.03

注: NA—非芳烃; B—苯; T—甲苯; C₈A—碳八芳烃, 包括乙苯和二甲苯;

C₉A—碳九芳烃, 包括三甲苯、甲乙苯、丙苯; IND—茚满;

C₁₁⁺A 为碳十一及其以上芳烃。

计算结果: 苯转化率 56.92%(重量)
C₁₀A 转化率 79.08%(重量)
C₁₁⁺A 转化率 28.02%(重量)
总转化率 68.47%(重量)
C₇A~C₉A 选择性 89.17%(重量)

【实施例 3】

用苯/C₁₀A 重量比约为 20/80 的原料, 在临氢条件下, 选用实施例 1 的催化剂 B, 进行苯与 C₁₀A 烷基转移反应, 原料芳烃重量空速 0.5 小时⁻¹, 氢烃摩尔比 8.0, 反应压力 3.0MPa, 反应温度 360℃条件下反应, 反应原料组成和液体产物组成如下, 重量%:

	NA	B	T	C ₈ A	C ₉ A	C ₁₀ A	C ₁₁ ⁺ A	IND
原料	0.03	19.95	0.02	0.03	6.13	69.77	3.09	0.98
液体产物	3.90	5.01	16.97	18.00	22.06	31.84	2.17	0.05

计算结果： 苯转化率 76.39%(重量)
 C₁₀A 转化率 57.10%(重量)
 C₁₁⁺A 转化率 33.98%(重量)
 总转化率 60.48%(重量)
 甲苯+C₈A+C₉A 选择性 84.50%(重量)

【实施例 4】

用苯/C₁₀A 重量比约为 70/30 的原料，在临氢条件下，选用实施例 1 的催化剂 C，进行苯与 C₁₀A 烷基转移反应，原料芳烃重量空速 2.0 小时⁻¹，氢烃摩尔比 5.0，反应压力 1.5MPa，反应温度 450℃条件下反应，反应原料组成和液体产物组成如下，重量%：

	NA	B	T	C ₈ A	C ₉ A	C ₁₀ A	C ₁₁ ⁺ A	IND
原料	0.08	69.90	0.05	0.02	2.56	26.50	0.66	0.23
液体产物	0.70	55.65	11.00	12.01	15.23	5.00	0.40	0.01

计算结果： 苯转化率 23.18%(重量)
 C₁₀A 转化率 81.77%(重量)
 C₁₁⁺A 转化率 40.91%(重量)
 总转化率 39.30%(重量)
 甲苯+C₈A+C₉A 选择性 89.88%(重量)

【实施例 5】

用实施例 4 的原料，在临氢条件下，选用实施例 1 的催化剂 D，进行苯与 C₁₀A 烷基转移反应，原料芳烃重量空速 2.0 小时⁻¹，氢烃摩尔比 5.0，反应压力 1.8MPa，反应温度 420℃条件下反应，反应原料组成和液体产物组成如下，重量%：

	NA	B	T	C ₈ A	C ₉ A	C ₁₀ A	C ₁₁ ⁺ A	IND
原料	0.08	69.90	0.05	0.02	2.56	26.50	0.66	0.23
液体产物	0.70	48.23	12.89	13.32	16.48	7.85	0.52	0.01

计算结果： 苯转化率 34.11%(重量)

C₁₀A 转化率 71.71%(重量)

C₁₁⁺A 转化率 24.76%(重量)

总转化率 44.31%(重量)

甲苯+C₈A+C₉A 选择性 88.68%(重量)

常规的甲苯歧化与烷基转移工艺，实现了以甲苯和 C₉A 为原料生产苯和二甲苯的过程；中国专利 ZL97106719.8 通过甲苯与重芳烃歧化与烷基转移工艺，实现了以甲苯和 C₉A、C₁₀A 为原料生产苯和二甲苯的过程。本发明则通过苯与重芳烃烷基转移工艺，实现以苯和 C₁₀A 为原料生产甲苯和二甲苯的过程。

通常情况下是采用甲苯歧化与烷基转移工艺，甲苯与重质芳烃歧化与烷基转移工艺，由甲苯和 C₉A、C₁₀A 来生产苯和二甲苯；特殊情况下，即在苯和重芳烃过剩而甲苯和二甲苯供应不足时，可用苯与重质芳烃烷基转移工艺来解决。这样，本发明不仅实现了重芳烃特别是 C₁₀ 及其以上重芳烃的综合利用，还实现了芳烃原料的灵活性和产品的灵活性，可满足市场的不同需求。