



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102395544 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 27

(21) 申请号 201080016401. 6

(22) 申请日 2010. 04. 08

(30) 优先权数据

61/169, 070 2009. 04. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/030318 2010. 04. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/120616 EN 2010. 10. 21

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 M·P·哈格迈斯特 D·L·约翰逊

J·J·芒森

(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 杨立芳

(51) Int. Cl.

C07C 2/86 (2006. 01)

C07C 7/14 (2006. 01)

C07C 15/08 (2006. 01)

B01J 29/42 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6048816 A, 2000. 04. 11, 实施例 1-3.

US 4067920 A, 1978. 01. 10, 全文.

WO 9814415 A1, 1998. 04. 09, 1-10.

CN 1759081 A, 2006. 04. 12, 全文.

崔欣. 改性 ZSM-5 催化剂在甲苯、甲醇烷基化制备. 《辽宁化工》. 2008, 第 37 卷 (第 1 期), 第 51-53 页.

崔欣. 改性 ZSM-5 催化剂在甲苯、甲醇烷基化制备对二甲苯技术的研究进展. 《辽宁化工》. 2008, 第 37 卷 (第 1 期), 第 51-53 页.

审查员 赵愈林

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

纯化对二甲苯的方法

(57) 摘要

提出的方法采用结晶技术纯化同时具有高浓度的 C8 芳族化合物和低浓度的含氧类物质的对二甲苯。

1. 制造对二甲苯的方法,包括:

(i) 在适于制造包含对二甲苯和含氧化合物的产物的催化剂的存在下在烷基化条件下使甲苯与甲醇反应;

(ii) 从步骤 (i) 中回收包含对二甲苯和含氧化合物的所述产物;

(iii) 通过结晶使来自步骤 (ii) 的所述产物经历纯化;

(iv) 回收来自步骤 (iii) 的对二甲苯级分,所述级分的特征在于 BI 为 30 或更低和具有比从步骤 (ii) 回收的所述产物更低的含氧化合物杂质质量;

其中在步骤 (i) 和 (iii) 之间不具有粘土处理步骤。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂包含多孔结晶材料,所述多孔结晶材料具有当在 120℃ 的温度和 60 托的 2,2-二甲基丁烷压力下测量时为 0.1-15 秒⁻¹ 的 2,2-二甲基丁烷扩散参数,其中所述多孔结晶材料已经经历在至少 950℃ 的温度下采用蒸汽的在先处理以调节所述材料的扩散参数至 0.1-15 秒⁻¹。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述多孔结晶材料的所述扩散参数为 0.5-10 秒⁻¹。

4. 权利要求 2 的方法,其中所述多孔结晶材料已经经历在至少 1000℃ 的温度下采用蒸汽的在先处理 10 分钟至 100 小时。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述采用蒸汽的处理将所述催化剂的孔隙体积降低至不低于在所述采用蒸汽的处理之前所述催化剂孔隙体积的 50%。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂含有选自周期表第 IIA、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA 和 VIA 族元素的氧化物的至少一种氧化物改性剂。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂含有选自硼、镁、钙、镧和磷的氧化物的至少一种氧化物改性剂。

8. 权利要求 7 的方法,其中所述催化剂含有按元素改性剂计为 0.1 至 10 重量%的所述氧化物改性剂。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂具有 20 至 200 微米的平均粒度。

纯化对二甲苯的方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 该申请要求 2009 年 4 月 14 日提交的临时申请号 61/169,070 的优先权,其公开内容经此引用全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及通过结晶纯化对二甲苯的方法。

背景技术

[0004] 在二甲苯异构体中,对二甲苯(通常缩写为PX)具有特别的价值,因为其可用于制造对苯二甲酸,而对苯二甲酸是制造合成纤维的中间体。单独的或与乙基苯进一步混合的二甲苯异构体的平衡混合物通常仅含有约 24 重量%的对二甲苯,从此类混合物中分离对二甲苯通常需要超精馏和多级冷冻步骤。此类方法操作成本高且仅能获得有限的产率。

[0005] 结晶技术已经用于商业上纯化对二甲苯。目前使用结晶法纯化的对二甲苯料流不是通过用甲醇烷基化甲苯制得的,因此不含显著浓度的含氧化合物(oxygenate)。

[0006] 在过去十年或更久,已经开发了使用某些多孔结晶材料(优选具有具体和精确限定的扩散特性,如可通过异常剧烈的汽蒸含氧化物改性剂的 ZSM-5 所获得的)作为催化剂的甲苯烷基化的改进方法。在合适的条件下,这些催化剂表现出对于用甲醇烷基化甲苯而言改进的选择性,使得在至少约 15%的单程甲苯转化率下该二甲苯产物含有至少约 90%的对位异构体。这一重要的进展描述在许多专利和公开文本中,如美国专利 4,002,698 ; 4,356,338 ; 4,423,266 ; 5,675,047 ; 5,804,690 ; 5,939,597 ; 6,028,238 ; 6,046,372 ; 6,048,816 ; 6,156,949 ; 6,423,879 ; 6,504,072 ; 6,506,954 ; 6,538,167 和 6,642,426。

[0007] 通过使用前述经汽蒸的多孔结晶材料用甲醇烷基化甲苯制得的富对二甲苯料流既具有高浓度的 C8 芳族化合物(邻二甲苯、间二甲苯、苯乙烯、乙基苯等等),又具有低但显著浓度的含氧类物质(oxygenated species)(乙酸、苯酚、甲酚等等)。此前通过烷基化制造对二甲苯的方法不具有显著量的含氧化合物,因此该问题及其量级无法预料。

[0008] 一旦已经确定了该杂质,在纯化这些进料料流方面可以想到许多可能性。

[0009] 例如,可以采用首先除去低浓度的含氧化合物的工艺(例如,萃取,吸收等)和随后除去高浓度的 C8 芳族化合物(例如,模拟逆流吸收)的第二工艺的组合。但是,这会浪费能量与时间。

[0010] 需要更有效的方法纯化该对二甲苯以满足对用于后继化学过程(例如,制造对苯二甲酸)的要求。

[0011] 本发明人令人惊讶地发现了一种方法,由此,使用结晶技术,可以通过将对二甲苯与一定浓度的其它 C8 芳族化合物以及低浓度的含氧类物质分离来纯化对二甲苯。

[0012] 结晶技术本身是公知的,存在多种该技术的变更。参见例如美国专利号 US 7,439,412。还存在多种得到许可的商业结晶器技术,如阿莫科(Amoco)法、Maruzen 法、埃索(Exso)法、Sulzer Chemtech 法等等。

[0013] 结晶器中的分步结晶利用了 C₈ 芳族成分的凝固点和其在不同温度下的溶解度之间的差异。由于其较高的凝固点,在此类方法中 PX 通常以固体形式分离,而其它成分在 PX 耗尽的滤液中回收。高 PX 纯度——在大多数工厂中令人满意地将 PX 在商业上转化为对苯二甲酸酐 (terephthalic anhydride) (PTA) 和 / 或对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 所需的关键性质——可以通过此类分布结晶法获得。美国专利号 US 4,120,911 提供了此类方法的描述。可以以这种方式操作的结晶器描述在美国专利号 US 3,662,013 中。

[0014] 本发明人已经令人惊讶地发现了一种使用结晶技术纯化具有低但显著量的含氧类物质的对二甲苯的方法。

发明内容

[0015] 发明概述

[0016] 本发明涉及使用结晶技术由高浓度的 C₈ 芳族化合物以及低浓度的含氧类物质的混合物中纯化对二甲苯的方法。本发明还涉及制造高浓度的 C₈ 芳族化合物以及低浓度的含氧类物质的所述混合物并随后加工所述混合物以制造纯化的对二甲苯的方法。

[0017] 在实施方案中,在通过结晶纯化该二甲苯料流之前不需要粘土处理,并且在实施方案中此类纯化法可以提供具有低于 30、优选低于 25、更优选低于 21 的 BI 的对二甲苯。

[0018] 在实施方案中,在烷基化步骤与结晶步骤之间可以存在下列步骤的一个或多个: (a) 脱水; (b) 除去固体; (c) 二甲苯分流器 (xylene splitter); 和 (d) 碱洗气器。

[0019] 当参照下列详细描述、优选实施方案、实施例和所附权利要求时,这些和其它目的、特征以及优点将变得显而易见。

[0020] 发明详述

[0021] 通过用甲醇烷基化甲苯制得的富对二甲苯料流产生高浓度的其它 C₈ 芳族化合物 (邻二甲苯、间二甲苯、苯乙烯、乙基苯等) 和低浓度的含氧类物质 (乙酸、苯酚、甲酚等)。本发明的方法提供更高纯度的对二甲苯料流,具有更低量的非对二甲苯 C₈ 杂质和更低量的含氧化合物,其在实施方案中向随后的化学过程,例如对苯二甲酸 (TPA) 的生产中提供改进的进料。

[0022] 本发明人已经确定结晶法作为同时去除含氧化合物与其它 C₈ 芳族化合物的方法。该单步法比分离的两步法更为成本有效。

[0023] 结晶技术已经用于在商业上纯化对二甲苯。目前使用结晶法纯化的对二甲苯料流并不是通过用甲醇烷基化甲苯制得的,并因此不含显著浓度的含氧化合物。任何已知的结晶技术,特别是任何市售技术,可以在用甲醇烷基化的步骤的下游使用。

[0024] 本发明的烷基化方法本身是已知的,并且是包括将包含甲醇的进料与多孔结晶材料接触的方法,所述多孔结晶材料特别是具有具体和精确限定的扩散特性的某些多孔结晶材料,如可以通过异常剧烈的汽蒸含有氧化物改性剂的 ZSM-5 所获得的,此类材料具有对于用甲醇烷基化甲苯而言改进的选择性,并且在特别优选的实施方案中具有使得在至少约 15% 的单程甲苯转化率下该二甲苯产物含有至少约 90% 的对位异构体的选择性。

[0025] 在一个方面,本发明在于选择性生产对二甲苯的方法,包括在包含多孔结晶材料的催化剂的存在下在烷基化条件下使甲苯与甲醇反应,所述多孔结晶材料具有当在 120°C 的温度和 60 托 (8kPa) 的 2,2-二甲基丁烷压力下测量时约为 0.1-15 秒⁻¹ 的 2,2-二甲基

丁烷扩散参数。该多孔结晶材料优选具有约 $0.5\text{--}10\text{ 秒}^{-1}$ 的扩散参数。

[0026] 该催化剂优选含有至少一种氧化物改性剂,更优选含有至少一种选自周期表第 IIA、IIIA、IIIB、IVA、VA、VB 和 VIA 族元素的氧化物的氧化物改性剂。最优选地,该氧化物改性剂选自硼、镁、钙、镧及最优选磷的氧化物。

[0027] 该催化剂优选含有按元素改性剂 (elemental modifier) 计为约 0.05 至约 20、更优选约 0.1 至约 10 且最优选约 0.1 至约 5.0 重量%的氧化物改性剂 (例如,当氧化物改性剂为 P_2O_5 时,元素改性剂为磷)。

[0028] 该催化剂优选具有低于 50 且优选低于 10 的 α 值。该 α 值测试是催化剂的裂化活性的量度,描述在美国专利 US 3,354,078 和 Journal of Catalysis. 第 4 卷,第 527 页 (1965);第 6 卷,第 278 页 (1966) 和第 61 卷,第 395 页 (1980) 中,该描述经此引用并入本文。本文中使用的该测试的试验条件包括 538°C 的恒温 and 如 Journal of Catalysis. 第 61 卷,第 395 页中详细描述的可变流速。

[0029] 在另一方面,本发明涉及制造用于通过甲苯与甲醇反应选择性生产对二甲苯的催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:(a) 从具有当在 120°C 的温度和 60 托 (8kPa) 的 2,2-二甲基丁烷压力下测量时大于 15 秒^{-1} 的 2,2-二甲基丁烷扩散参数的多孔结晶材料开始;和 (b) 使步骤 (a) 的材料与蒸汽在至少约 950°C 的温度下接触以便将其在 120°C 的温度和 60 托 (8kPa) 的 2,2-二甲基丁烷压力下测量时的 2,2-二甲基丁烷扩散参数降低至约 $0.1\text{--}15\text{ 秒}^{-1}$,经汽蒸的材料的微孔体积是未经汽蒸的材料的至少 50%。

[0030] 步骤 (a) 中使用的所述多孔结晶材料优选包含二氧化硅对氧化铝的摩尔比为至少 250 的硅铝酸盐沸石。本发明提供用甲醇烷基化甲苯以便以高产率选择性生产对二甲苯并具有高的单程甲苯转化率的方法。该方法使用包含多孔结晶材料的催化剂,所述多孔结晶材料具有当在 120°C 的温度和 60 托 (8kPa) 的 2,2-二甲基丁烷压力下测量时约为 $0.1\text{--}15\text{ 秒}^{-1}$ 和优选 $0.5\text{--}10\text{ 秒}^{-1}$ 的 2,2-二甲基丁烷扩散参数。

[0031] 如本文中所用,特定多孔结晶材料的扩散参数定义为 $D/r^2 \times 10^6$,其中 D 是扩散系数 ($\text{厘米}^2/\text{秒}$),r 是晶体半径 (厘米)。所需扩散参数可以来自于吸附测量,条件是假设平面薄片模型 (plane sheet model) 描述该扩散过程。由此对于给定的吸着物负载量 Q, Q/Q_∞ 值 (其中 Q_∞ 是平衡吸着物负载量) 在数学上与 $(Dt/r^2)^{1/2}$ 相关,其中 t 是达到该吸着物负载量 Q 所需的时间 (秒)。J.Crank 在“The Mathematics of Diffusion”, Oxford University Press, Ely House, London, 1967 中给出了该平面薄片模型的图解。

[0032] 本发明的方法中使用的多孔结晶材料优选是中孔尺寸硅铝酸盐沸石。中孔沸石通常定义为孔隙尺寸为约 5 至约 7 埃,使得该沸石可自由吸附如正己烷、3-甲基戊烷、苯和对二甲苯的分子的那些沸石。中孔沸石的另一常见定义包括描述在美国专利号 US 4,016,218 中的约束指数测试,其内容经此引用并入本文。在这种情况下,中孔沸石具有约 1-12 的约束指数,如对单独的未经引入氧化物改性剂并在任何汽蒸以调节该催化剂扩散率之前的沸石所测得的那样。除了该中孔尺寸硅铝酸盐沸石之外,其它中孔酸性金属硅酸盐,如硅铝磷酸盐 (SAPO) 也可用于本发明的方法。

[0033] 合适的中孔沸石的特定实例包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48 和 MCM-22, ZSM-5 和 ZSM-11 是特别优选的。

[0034] ZSM-5 沸石及其常规制备方法描述在美国专利号 US 3,702,886 中,其公开内

容经此引用并入本文。ZSM-11 沸石及其常规制备方法描述在美国专利号 US 3,709,979 中,其公开内容经此引用并入本文。ZSM-12 沸石及其常规制备方法描述在美国专利号 US 3,832,449 中,其公开内容经此引用并入本文。ZSM-23 沸石及其常规制备方法描述在美国专利号 US 4,076,842 中,其公开内容经此引用并入本文。ZSM-35 沸石及其常规制备方法描述在美国专利号 US 4,016,245 中,其公开内容经此引用并入本文。美国专利号 US 4,375,573 教导了 ZSM-48 及其常规制备方法,其公开内容经此引用并入本文。MCM-22 公开在授予 Husain 的美国专利号 US 5,304,698 ;授予 Kresge 等人的美国专利号 US 5,250,277 ;授予 Christensen 的美国专利号 US 5,095,167 ;和授予 Del Rossi 等人的美国专利号 US 5,043,503 中,这些专利的公开内容经此引用并入本文。

[0035] 本发明的方法中使用的沸石优选是在对该沸石进行任何处理以调节其扩散率之前测得的二氧化硅对氧化铝摩尔比为至少 250 的 ZSM-5。

[0036] 上述中孔沸石对本发明的方法来说是优选的,因为它们的孔隙的尺寸与形状有利于制造对二甲苯超过其它二甲苯异构体。但是,这些沸石的常规形式具有高于本发明的方法所要求的 $0.1\text{--}15\text{秒}^{-1}$ 范围的扩散参数值。本发明催化剂所需的扩散率可以通过剧烈汽蒸该催化剂以实现将该催化剂的微孔体积受控减少至不小于未经汽蒸催化剂的微孔体积的 50%,优选 50–90% 来实现。通过在 90℃ 和 75 托正己烷压力下在汽蒸之前和之后测量该催化剂的正己烷吸附容量来获得微孔体积减少量。

[0037] 在至少约 950℃、优选约 950 至约 1075℃ 和最优选约 1000 至约 1050℃ 的温度下进行该多孔结晶材料的汽蒸约 10 分钟至约 10 小时,优选 30 分钟至 5 小时。

[0038] 为了实现扩散率与微孔体积的所需受控降低,合意的是在汽蒸前将该多孔结晶材料与至少一种氧化物改性剂结合,所述氧化物改性剂优选选自周期表 (IUPAC 版) 第 IIA、IIIA、IIIB、IVA、VA、VB 和 VIA 族元素的氧化物。最优选地,所述至少一种氧化物改性剂选自硼、镁、钙、镧及最优选磷的氧化物。在一些情况下,合意的是将该多孔结晶材料与多于一种氧化物改性剂结合,例如磷与钙和 / 或镁的结合,因为以这种方式有可能降低实现目标扩散率值所需的汽蒸的剧烈程度。以元素计测得的该催化剂中存在的氧化物改性剂总量为最终催化剂重量的约 0.05 至约 20 重量%、优选为约 0.1 至约 10 重量%。

[0039] 当该改性剂包括磷时,在本发明的催化剂中引入改性剂可以方便地通过美国专利号 US 4,356,338、US 5,110,776、US 5,231,064 和 US 5,348,643 中描述的方法实现,其全部公开内容经此引用并入本文。用含磷化合物处理可以容易地通过将单独或与粘合剂或基质材料结合的多孔结晶材料与适当的磷化合物的溶液接触,接着干燥并煅烧以便将磷转化为其氧化物形式来实现。与含磷化合物的接触通常在约 25℃ 至约 125℃ 的温度下进行约 15 分钟至约 20 小时的时间。所述接触混合物中磷的浓度为约 0.01 至约 30 重量%。

[0040] 在与含磷化合物接触后,可以干燥并煅烧该多孔结晶材料以便将磷转化为氧化物形式。煅烧可以在惰性气氛中或在氧的存在下,例如在空气中,在约 150 至 750℃,优选约 300 至 500℃ 的温度下进行至少 1 小时,优选 3–5 小时。

[0041] 本领域中已知的类似技术可用于将其它改性氧化物引入到本发明的催化剂中。

[0042] 可用于将磷氧化物改性剂引入本发明的催化剂的典型含磷化合物包括 PX_3 、 R_2PX_2 、 R_2PX 、 R_3P 、 X_3PO 、 $(\text{XO})_3\text{PO}$ 、 $(\text{XO})_3\text{P}$ 、 $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{R}_3\text{P}=\text{S}$ 、 RPO_2 、 RPS_2 、 $\text{RP}(\text{O})(\text{OX})_2$ 、 $\text{RP}(\text{S})(\text{SX})_2$ 、 $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OX}$ 、 $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SX}$ 、 $\text{RP}(\text{OX})_2$ 、 $\text{RP}(\text{SX})_2$ 、 $\text{ROP}(\text{OX})_2$ 、 $\text{RSP}(\text{SX})_2$ 、 $(\text{RS})_2\text{PSP}(\text{SR})_2$ 和 $(\text{RO})_2\text{POP}(\text{OR})_2$ 所表

示的基团的衍生物,其中 R 是烷基或芳基,如苯基, X 是氢、R 或卤素。这些化合物包括伯磷 RPH_2 、仲磷 R_2PH 和叔磷 R_3P ,如丁基磷的磷,叔磷氧化物 R_3PO ,如氧化三丁基磷,叔磷硫化物 R_3PS ,伯磷酸 $RP(O)(OX)_2$ 和仲磷酸 $R_2P(O)OX$,如苯膦酸,相应的硫衍生物,如 $RP(S)(SX)_2$ 和 $R_2P(S)SX$,膦酸的酯,如膦酸二烷基酯 $(RO)_2P(O)H$ 、烷基膦酸二烷基酯 $(RO)_2P(O)R$ 和二烷基次膦酸烷基酯 $(RO)P(O)R_2$,次亚膦酸 (phosphinous acids) R_2POX ,如二乙基次亚膦酸,伯亚膦酸酯 $(RO)P(OX)_2$ 、仲亚膦酸酯 $(RO)_2POX$ 和叔亚膦酸酯 $(RO)_3P$,及其酯,如单丙基酯,二烷基次亚膦酸烷基酯 $(RO)PR_2$ 和烷基次亚膦酸二烷基酯 $(RO)_2PR$ 。还可以使用相应的硫衍生物,包括 $(RS)_2P(S)H$ 、 $(RS)_2P(S)R$ 、 $(RS)P(S)R_2$ 、 R_2PSX 、 $(RS)P(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSX$ 、 $(RS)_3P$ 、 $(RS)PR_2$ 和 $(RS)_2PR$ 。亚磷酸酯的实例包括亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸二异丙酯、亚磷酸丁酯和焦亚磷酸酯,如焦亚磷酸四乙酯。提及的化合物中的烷基优选含有一个至四个碳原子。

[0043] 其它合适的含磷化合物包括磷酸氢铵,卤化磷,如三氯化磷、三溴化磷和三碘化磷,偶磷二氯烷基酯 (alkyl phosphorodichloridites) $(RO)PCl_2$ 、氯化次膦酸二烷基酯 (dialkylphosphorochloridites) $(RO)_2PCl$ 、膦基氯化二烷基酯 (dialkylphosphinochloridites) R_2PCl 、烷基氯代膦酸烷基酯 (alkyl alkylphosphonochloridates) $(RO)(R)P(O)Cl$ 、膦基氯化二烷基酯 (dialkyl phosphinochloridates) $R_2P(O)Cl$ 和 $RP(O)Cl_2$ 。可用的相应硫衍生物包括 $(RS)PCl_2$ 、 $(RS)_2PCl$ 、 $(RS)(R)P(S)Cl$ 和 $R_2P(S)Cl$ 。

[0044] 特定含磷化合物包括磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、氯化二苯膦、亚磷酸三甲酯、三氯化磷、磷酸、氧氯化苯基膦、磷酸三甲酯、二苯基次亚膦酸、二苯基次膦酸、二乙基硫代磷酰氯 (diethylchlorothiophosphate)、酸式磷酸甲酯 (methyl acid phosphate) 和其它醇 $-P_2O_5$ 反应产物。

[0045] 可用于将硼氧化物改性剂引入本发明的催化剂中的典型含硼化合物包括硼酸、硼酸三甲酯、氧化硼、三硫化二硼 (boron sulfide)、氢化硼、二甲醇丁基硼、丁基硼酸、二甲硼酐、六甲基硼嗪、苯基硼酸、三乙基硼烷、二硼烷和三苯基硼。

[0046] 典型含镁化合物包括乙酸镁、硝酸镁、苯甲酸镁、丙酸镁、2-乙基己酸镁、碳酸镁、甲酸镁、草酸镁 (magnesium oxylae)、溴化镁、氢化镁、乳酸镁、月桂酸镁、油酸镁、棕榈酸镁、水杨酸镁、硬脂酸镁和硫化镁。

[0047] 典型含钙化合物包括乙酸钙、乙酰丙酮钙、碳酸钙、氯化钙、甲醇钙、环烷酸钙、硝酸钙、磷酸钙、硬脂酸钙和硫酸钙。

[0048] 典型含镧化合物包括乙酸镧、乙酰丙酮镧、碳酸镧、氯化镧、氢氧化镧、硝酸镧、磷酸镧和硫酸镧。

[0049] 本发明的方法中使用的多孔结晶材料可以与耐受该方法中采用的温度与其它条件的多种粘合剂或基质材料结合。此类材料包括活性和惰性材料,如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物,如氧化铝。后者可以是天然存在的,或为包括二氧化硅与金属氧化物的凝胶状沉淀或凝胶形式。使用活性材料有助于改变该催化剂的转化率和/或选择性,因此通常并非优选的。惰性材料适宜用作稀释剂以控制给定过程中的转化的量,使得可以经济并有序地获得产物,而无需采用其它控制反应速率的手段。这些材料可以引入到天然存在的粘土,例如膨润土和高岭土中以改进商业操作条件下该催化剂的抗碎强度。所述材料,即粘土、氧

化物等,充当催化剂的粘合剂。希望的是提供具有良好的抗碎强度的催化剂,因为在商业用途中希望的是防止该催化剂碎裂成粉末状材料。这些粘土和 / 或氧化物粘合剂通常仅用于改进催化剂的抗碎强度。

[0050] 可以与该多孔结晶材料复合的天然存在的粘土包括蒙脱石和高岭土家族,所述家族包括变膨润土 (subbentonite),通常称为 Dixie、McNamee、Georgia 和 Florida 粘土的高岭土或其中主要矿物成分是埃洛石、高岭石、地开石、珍珠陶土或富硅高岭石的其它粘土的高岭土。此类粘土可以以最初开采的原状态使用或最初施以煅烧、酸处理或化学改性。

[0051] 除了前述材料外,该多孔结晶材料可与多孔基质材料混合,所述多孔基质材料例如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物,如二氧化硅-氧化铝-氧化钽、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆。

[0052] 多孔结晶材料与无机氧化物基质的相对比例变化很大,前者的含量为约 1 至约 90 重量%不等,更通常地,特别是当该复合物以珠粒形式制备时为该复合材料的约 2 至约 80 重量%不等。

[0053] 该粘合剂材料优选包含二氧化硅或高岭土粘土。

[0054] 二氧化硅粘合的沸石 (如 ZSM-5) 的制备方法描述在美国专利号 US4,582,815 ;US 5,053,374 和 US 5,182,242 中。用二氧化硅粘合剂粘合 ZSM-5 的特定方法包括挤出过程。

[0055] 该多孔结晶材料可以以流化床催化剂形式与粘合剂结合。该流化床催化剂可以在其粘合剂中包含粘土,并可以通过喷雾干燥法成型以形成粒度为 20-200 微米的催化剂颗粒。

[0056] 本发明的催化剂可任选被预焦化。预焦化步骤优选通过以下方法进行:最初在甲苯甲基化反应中使用未焦化的催化剂,在此过程中焦炭沉积在该催化剂表面上,随后通过在提高的温度下暴露在含氧气氛中进行周期性再生,从而将焦炭控制在所需范围内,通常为约 1 至约 20 重量%,优选为约 1 至约 5 重量%。

[0057] 本文所述催化剂的优点之一在于其易于再生。由此,在催化剂因其催化甲苯甲基化反应而积聚焦炭时,可以通过在再生器中在约 400 至约 700℃ 的温度下在部分燃烧气氛中烧去受控量的焦炭来容易地再生。催化剂上的焦炭负载量由此可以在再生器中减少或基本上消除。如果保持给定的焦炭负载量程度,可以控制再生步骤,使得返回到甲苯甲基化反应区的再生的催化剂负载所需含量的焦炭。

[0058] 本方法可以合适地在固定催化剂床、移动催化剂床或流化催化剂床中进行。如果需要连续控制焦炭负载量的程度,移动床或流化床配置是优选的。采用移动床或流化床配置,焦炭负载量的程度可以通过改变催化剂再生器中连续氧化再生的剧烈程度和 / 或频率来控制。

[0059] 本发明的方法通常在以下条件下进行:约 500 至约 700℃、优选约 500 至约 600℃ 的温度,约 1 个大气压至 1000psig (100 至 7000kPa) 的压力,约 0.5 至 1000 的重时空速度,和至少约 0.2,例如约 0.2 至约 20 的甲苯对甲醇 (反应器装料中) 的摩尔比。该方法优选在添加的氢和 / 或添加的水的存在下进行,使得进料中氢和 / 或水对甲苯 + 甲醇的摩尔比为约 0.01 至约 10。

[0060] 使用本发明的方法,可以用甲醇烷基化甲苯,以便以在至少 15 重量%的单程甲苯

转化率下以至少约 90 重量% (按全部 C₈ 芳族化合物产物计) 的选择性制造对二甲苯, 且三甲苯生产水平低于 1 重量%,

[0061] 本发明的方法的优点之一在于, 在实施方案中, 制得的二甲苯在结晶器处理之前不需要粘土处理, 这在经济上是非常有利的。通过其它方法制得的对二甲苯的常见产品规格要求低于 200 的 BI。在本发明的方法中, 包括在结晶之前无粘土处理的优选实施方案, 结晶的对二甲苯产物可以满足 BI = 20 的产品规格。

[0062] 已经实现了许多不同的结晶器设计 (schemes)。几乎所有的设计都采用了相同的回收对二甲苯的思路 (concept), 如下: (a) 为了最大限度地回收, 在非常冷的温度下冷却、结晶并分离对二甲苯进料; 随后 (b) 为了最高的对二甲苯纯度, 在更温暖的温度下将晶体熔融并重结晶并分离。

[0063] 优选的结晶器过程包括以下这些:

[0064] 直接接触冷却: 将致冷剂, 如 C₂ 或 CO₂ 直接注入浆料中而在结晶器容器中冷却进料。

[0065] 间接接触冷却: 在带有夹套的结晶器容器中冷却进料。将制冷剂, 如 C₂ 或 C₃ 进料到夹套中。或者, 在刮刀结晶器 (scraped chiller) 中冷却进料, 其中晶体在所述结晶器内部形成。在接受鼓 (holdup drum) 中收集形成的晶体。间接接触冷却与直接冷却相比能量效率略低, 但是不需要致冷剂 / 进料分离设备。

[0066] 用于固 / 液分离的离心或过滤: 使用离心机或过滤器。离心机比过滤器更昂贵, 但是, 可以制得比在过滤器中所得更干燥的晶体滤饼。

[0067] 离心机洗涤: 所述更温暖 (温度更高) 的结晶将对二甲苯纯度最大化。几种该工艺设计采用了使用温度最高的结晶阶段的离心机的洗涤步骤以置换晶体滤饼中截留的母液。洗液可以是对二甲苯或另一组分, 如甲苯、戊烷或其它轻质烃。对二甲苯洗液具有无需下游分离系统以去除洗液成分的优点。

[0068] 熔融阶段: 在结晶器阶段之间, 将对二甲苯晶体熔融为新的二甲苯料流, 其对于对二甲苯含量比进料更高。

[0069] 这些设计的一种或多种可用作本发明的结晶器步骤 (一个或多个) 的一部分。

[0070] 在烷基化之后和在结晶之前, 可以存在选自下列步骤的一个或多个步骤: (a) 脱水; (b) 除去固体; (c) 二甲苯分流器; 和 (d) 碱洗气器。

[0071] 在结晶后, 将纯化的对二甲苯级分分离, 残余的滤液可以送至碱洗气器中以提高其品质。

[0072] 现在在下列实施例中更具体地描述本发明, 其仅仅想要代表本发明而非对其进行限制。

[0073] 实施例 1. 经两级分批结晶法 (two-stage batch crystallization) 纯化通过用甲醇烷基化甲苯制得的二甲苯料流。进料和来自该方法的产物料流的分析表明, 不仅仅提高了料流的对二甲苯含量, 通过 UOP 624 法测得的料流的含氧化合物含量也显著降低了。该 UOP 624 法例如可以通过从 IHS® 处认购而获得。并且是通过化学分析的羰基数方法。重要的不是所获得的精确值而是相对值。羰基分析可以由公开可用的许多方法获得, 如本领域技术人员所知那样。

[0074]

	结晶器进料	第二阶段熔体
二甲苯, 重量%	95.0	99.4
PX 选择性, %	89.1	98.7
溴指数	218	20
苯乙烯, ppm	708	78
UOP 624, C = O mg/L	6.2	1.1
乙酸, ppm	0.44	0.1

[0075] 本文中使用的商品名称由™符号或®符号表示,表示该名称受特定商标权保护,例如,它们可以是在不同司法管辖区内的注册商标。

[0076] 本文中引用的所有专利和专利申请、测试程序(如 ASTM 法、UL 法等等)和其它文献在不与本公开矛盾的程度上并在允许此并入的所有权限内经此引用完全并入本文。当本文中列举数字下限和数字上限时,考虑由任意下限到任意上限的范围。

[0077] 上面已经参照多种实施方案和具体实施例描述了本发明。根据上面的详细描述,本领域技术人员可以想到许多变体。所有此类变体在所附权利要求的范围内。