

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91111524.2

[51]Int.Cl⁶

C07C 2/66

[45]授权公告日 1995年7月12日

[24]颁证日 95.6.11

[21]申请号 91111524.2

[22]申请日 91.12.4

[73]专利权人 齐鲁石油化工公司研究院

地址 255434山东省淄博市129信箱

[72]发明人 陶伟强 杨宗仁 王进善

王志亮 郝兴仁 王伟

C07C 15/073

[74]专利代理机构 齐鲁石油化工公司专利事务所

C07C 15/085

代理人 张玉洁

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 一种芳烃烷基化的新工艺

[57]摘要

本发明是芳烃和 C₂—C₁₀ 烯烃散装筒式催化反应蒸馏烷基化的新工艺,使用的催化剂为酸性分子筛或酸性阳离子交换树脂催化剂,反应压力为 0.02—4.0MPa,相应的反应温度为 80—300℃。特别适用于苯与乙烯、丙烯生产乙苯、异丙苯的过程,其特点是反应效率高充分利用反应热、节能。催化剂采用散装形式,可以自动卸出,装卸方便,并可节省投资。

权利要求书

1. 一种芳烃烷基化的新工艺,以芳烃和烯烃为原料,在散装筒式反应蒸馏塔中完成反应和分馏过程,该塔分三部分,上部为精馏段,中部为散装筒式催化反应段,下部为提馏段,其特征是:

a. 中部的催化反应段为汽、液、固三相反应段,床层可以是1-8段,床层两侧分别设有连通精馏段和提馏段的汽相通道和液相通道,每两段床层之间设有连通管;

b. 反应原料烯烃和芳烃混合后从最上层的床层上面进入催化剂床层,并有多控制床层温度的激冷侧线,激冷物料的组份与床层顶部反应组成相同,激冷侧线进料位置设在每两个床层之间:

c. 维持反应压力为0.02-4.0MPa,相应地维持反应温度为80-300^oC:

d. 使用的催化剂可以是酸性分子筛催化剂,也可以是酸性阳离子交换树脂催化剂:

e. 反应进料温度为低于反应温度的引发温度.

2. 按权利要求1所述的方法,其特征是当使用分子筛催化剂时,操作压力为0.2-2.0MPa,温度范围为100-300^oC.

3. 按权利要求1所述的方法,其特征是当使用阳离子交换树脂催化剂时,操作压力为0.02-1.5MPa,温度为80-150^oC.

4. 按权利要求1所述的方法,其特征是芳烃烷基化的苯烯比为2-100:1(mol比).

5. 按权利要求1-4所述的方法,其特征是本方法最适合于苯和乙烯、丙烯反应生成乙苯和异丙苯的芳烃烷基化过程.

说明书

一种芳烃烷基化的新工艺

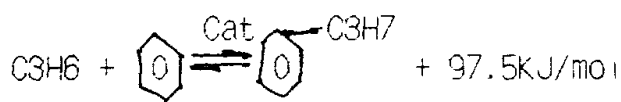
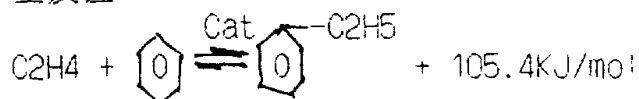
本发明涉及一种芳烃与C2-C10烯烃散装筒式催化反应蒸馏烷基化新工艺，特别适用于苯和乙烯、丙烯烷基化生产乙苯和异丙苯的过程。

技术背景：

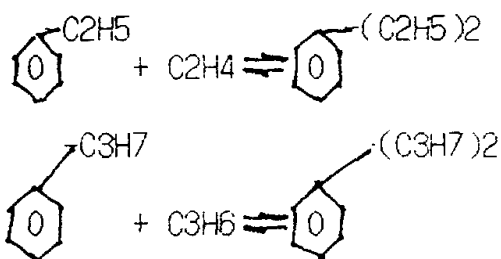
烷基芳烃是有重要应用价值的工业有机品，其中最主要的是乙苯和异丙苯，它们分别是生产合成材料重要单体苯乙烯和有机产品苯酚的原料，有巨大的应用价值。

合成乙苯，异丙苯的反应式为：

主反应：



副反应：



芳烃烷基化反应是伴有强放热的平行连串反应。

传统的芳烃烷基化工艺是以 AlCl_3 络合物为催化剂的釜式循环反应器，腐蚀和污染严重，需用不锈钢设备，70年代Mobil公司开发的分子筛催化剂气相烷基化工艺，其反应温度高，且为控制反应放热引起的温升，需增大苯烯比并控制较低的转化率，反应热利用不充分。U.P.4849569提出了较先进的催化蒸馏技术，可以利用反应热进行蒸馏分离，但其催化蒸馏塔中催化剂采用CR&L公司的U.S.P.4,215011的装填结构，把催化剂用玻璃丝布外加不锈钢网作成若干小包装填，很麻烦费时间且传质效

率低;U.S.P4,487430提出的留有气体通道的催化剂装填形式, U.S.P3,434,534提出的将催化剂置于塔盘降液管中, 这几种催化蒸馏技术用于芳烃基化均存在着塔内轻质烯烃的分压低, 在芳烃中溶解度低, 气相传质效率低, 催化反应时空收率低等问题。

发明的目的:

本发明开发了一种芳烃烷基化散装筒式催化反应蒸馏技术, 塔内催化剂采用散装形式, 可方便装卸, 而且催化反应时空收率高, 催化剂使用量相对减少, 设备投资省, 降低成本。

发明的概述:

本发明的催化反应是指液相芳烃和气相或液相烯烃混合后在低于反应温度的引发温度下进入催化剂床层进行反应, 反应在引发温度和沸点范围内进行, 反应放热由部分反应物或产物汽化而吸收, 从而使反应温度保持相对稳定, 有利于反应进行。

本发明适合于C8-C20芳烃与C2-C10烯烃的烷基化过程, 特别适用于苯与乙烯、丙烯的烷基化过程。为了详细地阐述本发明, 现以苯与乙烯烷基化工艺为例加以说明散装筒式催化反应蒸馏塔芳烃烷基化过程。

散装筒式催化反应蒸馏制乙苯工艺流程如图1。流程中包括散装筒式催化反应蒸馏塔(1)和乙苯分离塔(23)。散装筒式催化反应蒸馏塔(1)分三部分, 上部精馏段(I), 中部散装筒式反应段(II), 下部汽提段(III), 其中精馏段(I)和汽提段(III)是常规的用于分离的板式塔或填料塔结构, 其作用是实现苯与乙苯、多乙苯的分离, 以保证塔顶产品和塔底产品的纯度。中部散装筒式反应段(II)包括催化剂床层(2), 支撑筛板或格栅(22), 筛板或格栅(22)上铺上不锈钢丝网或其它网状材料, 催化剂床层两侧分别设有气相通道(3)和液相通道(4), 散装筒式反应段的顶部设有催化剂装入口(5), 底部设有催化剂卸出口(6), 每段床层间设有连通管(7)。中部散装筒或反应段作用是进行烷基化反应和转移烷基化反应, 并为汽液两相提供通道。散装筒式催化

反应蒸馏制乙苯的具体过程为：原料乙烯，新鲜苯经管线(26)汇同来自管线(17)的苯及来自管线(25)的多乙苯按一定比例分别由进料口(8)，激冷物料进口(9a)(9b)，进入反应段(II)，物料强制向下流动并进行烷基化和转移烷基反应。控制进料口(8)处的温度为低于反应床层温度的引发温度，而维持激冷物料温度为常温，这样以保证反应在引发温度和组分沸点范围内进行，反应放热由部分物料汽化所吸收。反应后的物料由散装筒式反应段(II)的底部流出，反应产生的汽相物料与来自汽提段上层塔盘(11)的汽相物料一起经气相通道(3)向上流动，进入精馏段(I)，经精馏段的分离作用，低沸点组分苯及少量未反应的乙烯从塔顶管线(13)引出到冷凝器(14)，然后进入回流罐(15)，未反应的极少量乙烯经管线(27)放空送至其它装置再利用，冷凝苯一部分作为回流经管线(17)送回散装筒式反应进口。反应段(II)出来的液相和经液相通道(4)来自上部精馏段最下面塔盘(12)的液相物料一起流到下部汽提段最上的塔盘(11)，经汽提段分离后，从塔底得到产物乙苯和多乙苯，经由管线(18)进入再沸器(19)，一部分产物汽化后由管线(20)返回塔中，另一部分经管线(21)进入乙苯分离塔(23)进行分离。由乙苯分离塔(23)的塔顶得到产品乙苯经管线(24)引出装置，塔底得到的多乙苯则经管线(25)返回散装筒式催化反应段进口，经烷基转移反应生成更多的乙苯。

本发明所述的散装筒式催化反应蒸馏塔的反应段(II)的位置可在塔的任何部位，但最好在塔的中上部，其高度约占全塔的1/4-1/2。反应段的反应床层数一般为1-8层。原料苯，乙烯及多乙苯首先在低于反应温度的引发温度下进入第一层催化剂床层进行反应，反应放热部分被物料汽化所吸收，另一部分被床层间激冷物料所吸收，从而维持各段床层在预定温度下进行。各侧线进料的分配比例必须根据原料浓度，反应空速和苯烯比等条件来确定。

本发明适用的烯烃原料是C2-C20直链或支链烯烃，较好是C2-C9烯烃，例如乙烯、

丙烯、正丁烯、异丁烯、戊烯-1、己烯-1、己烯-2、1-辛烯、二异丁烯、癸烯、十二碳烯等，最好的是乙烯、丙烯、正丁烯。芳烃原料是含有6-20个碳原子的普通芳烃以及带有不影响烷基化过程的官能团，如卤素、羟基、环烷基的芳烃，较好的是苯、二甲苯、甲苯、苯酚、甲酚、乙苯、二乙苯、溴化苯、1-溴-4-环己基-苯等。最适用于本发明的芳烃是苯、甲苯、二甲苯和苯酚。

本发明使用的烯烃沸点，一般均小于芳烃，如乙烯与苯的烷基化过程，未反应的少量乙烯经塔顶冷凝器冷凝后放空或再利用。但当使用C8-C20烯烃时，其沸点可能超过芳烃，如辛烯-1与苯的烷基化过程，这时未反应的辛烯-1可能作为烷基化芳烃产品杂质在塔底出现，对类似的烷基化过程就必须在散装筒式催化反应蒸馏塔的合适部位增加侧线出料，并使芳烃大大过量以控制塔底产品中的烯烃量。

本发明中芳烃烷基化选择性受芳烃与烯烃比例的控制，芳烃与烯烃比例越大，单烷基芳烃的选择性越高，但同时能耗增加，生产能力下降。本发明的芳烃烯烃进料比例为2-100:1(mol)，较好的范围是2-30:1(mol)。

本发明使用的催化剂可以是酸性分子筛催化剂或酸性阳离子交换树脂催化剂。催化剂的形式可是任何形状的，如各种尺寸的拉西环、马鞍环、柱状、球状的催化剂均可使用。根据不同的催化剂和不同的反应原料及产物，散装筒式催化反应蒸馏塔的压力范围为0.02-4.0MPa。本发明中，一旦反应压力确定，反应温度即为该压力下组分的沸点温度，而不受反应剧烈放热的影响，反应放热由组部分汽化和激冷物料所吸收。因此对应0.02-4.0MPa的操作压力，散装筒式催化反应蒸馏塔的反应温度范围是80℃-300℃。更具体地说，使用酸性分子筛催化剂时，散装筒式催化反应蒸馏塔的最佳压力范围为0.2-2.0MPa，最佳温度范围为100℃-300℃；使用酸性阳离子交换树脂催化剂时，散装筒式催化反应蒸馏塔的最佳压力范围为0.02-1.5MPa，最佳温度范围为80℃-150℃。

发明的效果：

本发明芳烃与烯烃反应烷基化的新方法比现有技术有较大改进，生产效率提高了，从表1表2可看出，催化剂的时空收率有很大提高，也就是说可以减少催化剂装填量，设备体积可减小，降低投资。又由于本发明的设备可以方便地装填散装催化剂，使本工艺的生产和检修成本降低。

下面以乙烯、丙烯与苯烷基化的实施例来进一步说明本发明。

实施例1-4

用乙烯和苯在酸性分子筛催化剂作用下合成乙苯。实验用散装筒式催化反应蒸馏塔直径为50mm，高为8m，催化剂形式为三叶草型，装填量为4l。反应原料乙烯纯度>99.9%，苯纯度>99.8%。

实施例5-8

在同一实验装置中，实现丙烯和苯在酸性阳离子交换树脂或酸性分子筛催化剂作用下合成异丙苯。反应原料丙烯纯度>99.9%，苯的纯度>99.8%。

表1实施例1-4

项 目	单 位	例 1	例 2	例 3	例 4	
原料乙烯浓度	m%	99.9%	99.9%	50%	25%	
反应压力	MPa	0.90	1.20	1.50	1.75	
床层温度	℃	160~250	170~270	170-290	180~300	
反应空速	LHSV, h-1	5.0	7.0	5.0	9.0	
苯 烯 比		2~20	2~20	2~20	2~20	
塔顶出料乙烯量	m%	微量	微量	微量	微量	
塔 底 组	苯	m%	0.01	0.015	0.01	0.017
	乙苯	m%	95.7	93.2	94.0	94.7
	二乙苯	m%	1.80	4.88	3.53	3.82

成	其它	m%	2.49	1.91	2.46	1.46
催化剂空时收率	g, 乙苯/g.cat.h		1.20	1.43	1.39	1.40
CR&L空时收率	g, 乙苯/g.cat.h		0.13	0.12	0.28	0.22
乙烯转化率	%		99.2	99.6	99.4	99.8
运转时间	h		0.7	0.9	1.2	1.5

表2. 实施例5-8

项 目	单 位	例 5	例 6	例 7	例 8	
催化剂类型		树脂	树脂	分子筛	分子筛	
反应压力	MPa	0.12	0.28	0.5	0.8	
床层温度	℃	80~180	100~220	130-250	140~270	
反应空速	LHSV, h-1	5.0	5.4	5.1	5.2	
苯 烯 比		8	8	8	8	
塔顶出料丙烯量		微量	微量	微量	微量	
塔	苯	m%	0.01	0.02	0.015	0.01
底	异丙苯	m%	96.1	95.4	95.2	94.6
组	二异丙苯	m%	2.89	1.76	1.89	2.01
成	其它	m%	1.0%	2.82	2.89	3.38
催化剂空时收率	g异丙烯/gcat.h	1.37	1.47	1.42	1.58	
CR&L空时收率	g异丙烯/gcat.h	0.70	1.0	0.83	1.4	
丙烯转化率	%	99.1	99.4	59.3	99.7	
运转时间	h	1.0	1.2	1.5	1.3	

说明书附图

