



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108137434 B

(45)授权公告日 2020.07.03

(21)申请号 201680055029.7

(22)申请日 2016.08.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108137434 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(30)优先权数据
15195311.4 2015.11.19 EP
15197700.6 2015.12.03 EP
62/232,609 2015.09.25 US
62/247,795 2015.10.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.03.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/047614 2016.08.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/052858 EN 2017.03.30

(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·塞尔希克欧利 G·C·伍德

(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 邓毅

(51)Int.Cl.
C07C 2/76(2006.01)
C07C 2/86(2006.01)
C07C 7/04(2006.01)
C07C 7/12(2006.01)
C07C 7/13(2006.01)
C07C 7/14(2006.01)
C07C 15/04(2006.01)
C07C 15/06(2006.01)
C07C 15/08(2006.01)

(56)对比文件
WO 2013169465 A1,2013.11.14,
CN 104919026 A,2015.09.16,
US 5043502 A,1991.08.27,

审查员 赵愈林

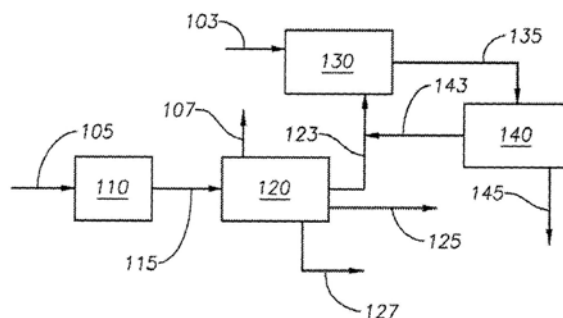
权利要求书4页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

非芳族烃的转化

(57)摘要

提供了系统和方法,其用于转化烷烃,同时产生令人期望的芳烃的改进的收率和/或对形成期望的芳烃例如对二甲苯(p-二甲苯)的改进的选择性。在该芳烃形成方法过程中所产生的芳烃可以烷基化来形成二甲苯,具有改进的收率和/或改进的选择性。



1. 一种形成芳烃化合物的方法,其包括:

提供包含非芳族烃的供料;

在有效芳烃形成条件下进行的芳烃形成方法中,由至少一部分的供料的非芳族烃来产生芳烃形成流出物,其包含苯、C₇芳烃和≤20wt%的C₈芳烃;

从该芳烃形成流出物中分离第一C₈中间流和第一较低沸点中间流,该第一C₈中间流的C₈芳烃浓度重量%大于该芳烃形成流出物的C₈芳烃浓度重量%,该第一较低沸点中间流的苯浓度重量%、C₇芳烃浓度重量%或者总的C₆-C₇芳烃浓度重量%大于该芳烃形成流出物的那些;

将至少一部分的该第一较低沸点中间流与甲基化剂在沸石催化剂存在下反应,来形成甲基化的中间流,该甲基化的中间流的C₈芳烃浓度重量%大于反应来形成该甲基化的中间流的所述部分的第一较低沸点中间流的C₈芳烃浓度重量%;

从该甲基化的中间流中分离第二C₈中间流和第二较低沸点中间流,该第二C₈中间流的C₈芳烃浓度重量%大于该甲基化的中间流的C₈芳烃浓度重量%;

从该第一C₈中间流、第二C₈中间流或者其组合中分离:(a)来自于第一C₈中间流的第一富含对二甲苯的馏分,该第一富含对二甲苯的馏分的对二甲苯浓度重量%大于该第一C₈中间流的对二甲苯浓度重量%,(b)来自于第二C₈中间流的第二富含对二甲苯的馏分,该第二富含对二甲苯的馏分的对二甲苯浓度重量%大于该第二C₈中间流的对二甲苯浓度重量%,和(c)贫含对二甲苯的馏分,所述分离(a)、(b)和(c)在常用分离方法中进行;

异构化至少一部分的该贫含对二甲苯的馏分来形成异构化的产物流,其中该贫含对二甲苯的馏分的进行异构化的部分的对二甲苯浓度重量%小于该异构化的产物流的对二甲苯浓度重量%;和

从该异构化的产物流中分离第三富含对二甲苯的馏分,该第三富含对二甲苯的馏分的对二甲苯浓度重量%大于该异构化的产物流的对二甲苯浓度重量%。

2. 权利要求1的方法,其中该第一较低沸点中间流是C₆-C₇芳烃流。

3. 权利要求1的方法,其中该第一较低沸点中间流是C₇芳烃流,该方法进一步包括从该芳烃形成流出物中分离C₆芳烃流。

4. 权利要求1-3任一项的方法,其中至少50wt%的供料的非芳族烃包含C₁-C₂烷烃,和(a)苯和C₇芳烃一起构成该芳烃形成流出物中总芳烃的至少50wt%,和/或(b)该芳烃形成流出物包含10wt%或者更少的C₈芳烃。

5. 权利要求1-3任一项的方法,其中该芳烃形成方法包括下面中的至少一种:(a)该芳烃形成方法中转化的非芳族烃的至少5wt%是甲烷,(b)该芳烃形成方法中转化的非芳族烃的至少10wt%是乙烷,(c)该芳烃形成方法中转化的非芳族烃的至少20wt%是C₁-C₄烷烃,和(d)该芳烃形成方法中转化的非芳族烃的50wt%或者更少是C₅-C₉烷烃。

6. 权利要求1-3任一项的方法,其进一步包括测定甲苯与苯的第一相对值,和测定供料的非芳族烃与甲基化剂的第二相对值。

7. 权利要求6的方法,其进一步包括当该第一相对值大于1.0和/或该第二相对值小于1.0时,预选有效芳烃形成条件来产生甲苯与苯摩尔比≥1.4的芳烃形成流出物。

8. 权利要求1-3任一项的方法,其中(a) (i)从该芳烃形成流出物中分离第一C₈中间流和第一较低沸点中间流,和(ii)从该甲基化的中间流中分离第二C₈中间流和第二较低沸点中

间流,在分隔壁分离器中进行;(b)在至少一部分的该第一较低沸点中间流与甲基化剂反应之前,该第二较低沸点中间流与该第一较低沸点中间流合并,和(c)在常用分离方法之前,该第一C₈中间流不与该第二C₈中间流合并。

9. 权利要求8的方法,其中该常用分离方法包括常用模拟移动床分离方法。

10. 权利要求9的方法,其中从该异构化的产物流中分离第三富含对二甲苯的馏分在常用分离方法中进行。

11. 权利要求10的方法,其中至少一部分的该第一C₈中间流和/或至少一部分的该第二C₈中间流在异构化的产物流的位置不同的位置引入常用模拟移动床分离器中。

12. 权利要求10的方法,其中至少一部分的该第一C₈中间流、至少一部分的该第二C₈中间流或者其组合作为冲洗流引入常用模拟移动床分离器中。

13. 权利要求1-3任一项的方法,其中(a)该甲基化的中间流的C₈芳烃浓度重量% \geq 该芳烃形成流出物的C₈芳烃浓度重量%的Z₁倍,和(b)Z₁等于0.7,或者0.9,或者1.0,或者1.5,或者2.0。

14. 权利要求1-3任一项的方法,其中该富含对二甲苯的产物进行异构化的部分的 \geq 90wt%在异构化过程中处于液相中。

15. 权利要求1-3任一项的方法,其中(a)该供料的非芳族烃包含C₁-C₉烷烃,和该芳烃形成方法包括转化该供料的C₁-C₉烷烃的至少20wt%;(b)该供料的非芳族烃包含C₁-C₄烷烃,和该芳烃形成方法包括转化该供料的C₁-C₄烷烃的至少20wt%;(c)该供料的非芳族烃包含C₁-C₂烷烃,和该芳烃形成方法包括转化该供料的C₁-C₂烷烃的至少20wt%;(d)该供料的非芳族烃包含乙烷,和该芳烃形成方法包括转化该供料的乙烷的至少10wt%;和(e)该供料的非芳族烃包含甲烷,和该芳烃形成方法包括转化该供料的甲烷的至少10wt%。

16. 权利要求1-3任一项的方法,其中该供料的非芳族烃包含 \geq 95wt%的C₁-C₉烷烃,和该供料包含0.4mol甲烷/mol C₁-C₉烷烃。

17. 权利要求1-3任一项的方法,其中该芳烃形成流出物包含 \leq 10wt%乙苯,基于该芳烃形成流出物中芳烃的总重量,和/或该芳烃形成流出物包含 \leq 20wt%乙苯,基于该芳烃形成流出物中C₆-C₈芳烃的重量。

18. 权利要求1-3任一项的方法,其进一步包括:

从该芳烃形成流出物中分离C₉₊中间流;

在有效的烷基转移条件下将至少一部分的该C₉₊中间流暴露于烷基转移催化剂来形成烷基转移流出物,该烷基转移流出物的C₈芳烃浓度重量%大于该C₉₊中间流的进行烷基转移的部分的C₈芳烃浓度重量%;和

从该烷基转移流出物中分离第三C₈中间流和第三较低沸点中间流,该第三C₈中间流的C₈芳烃浓度重量%大于该烷基转移流出物的C₈芳烃浓度重量%。

19. 权利要求1-3任一项的方法,其进一步包括从该芳烃形成流出物中分离轻质脂肪族产物流,其包含一种或多种脂肪族烷烃、一种或多种脂肪族烯烃或者其组合;该供料进一步包含至少一部分的轻质脂肪族产物流。

20. 权利要求1-3任一项的方法,其进一步包括将甲烷转化成合成气和/或甲醇,其中该甲基化的中间流的形成在至少一部分的转化的合成气和/或甲醇的存在下进行。

21. 权利要求20的方法,其中至少一部分的转化的合成气和/或甲醇一起供给到该芳烃

形成方法。

22. 形成芳烃化合物的方法,其包括:

提供包含非芳族烃的供料;

在有效芳烃形成条件下进行的芳烃形成方法中,由至少一部分的供料的非芳族烃来产生芳烃形成流出物,其包含C₆-C₇芳烃,但是 $\leq 20\text{wt}\%$ 的C₈芳烃,基于该芳烃形成流出物中芳烃的总重量;

从该芳烃形成流出物中分离第一较高沸点中间流和第一较低沸点中间流,该第一较高沸点中间流的苯浓度重量%、C₇芳烃浓度重量%或者总的C₆-C₇芳烃浓度重量%大于该芳烃形成流出物的那些,该第一较低沸点中间流的苯浓度重量%是 (a) $\geq 50\text{wt}\%$ 和 (b) 大于该芳烃形成流出物的苯浓度重量%;

将甲基化剂与 (a) 至少一部分的该第一较低沸点中间流或者 (b) 至少一部分的该第一较高沸点中间流反应,该反应在沸石催化剂存在下进行,来形成甲基化的中间流;该甲基化的中间流的C₇-C₈芳烃浓度重量%大于 (i) 该第一较低沸点中间流的与甲基化剂反应的部分的C₇-C₈芳烃浓度重量%,和 (ii) 该第一较高沸点中间流的C₇-C₈芳烃浓度重量%;

从该甲基化的中间流中分离第二较高沸点中间流和第二较低沸点中间流,该第二较高沸点中间流的C₇-C₈芳烃浓度重量%大于该甲基化的中间流的C₇-C₈芳烃浓度重量%。

23. 权利要求22的方法,其中 (a) 该甲基化剂与至少一部分的该第一较低沸点中间流反应,和 (b) 该第二较高沸点中间流是C₇芳烃流。

24. 形成芳烃化合物的方法,其包括:

提供包含非芳族烃的供料;

在有效芳烃形成条件下进行的芳烃形成方法中,由至少一部分的该供料的非芳族烃来生产芳烃形成流出物,其包含C₆-C₇芳烃,但是 $\leq 20\text{wt}\%$ 的乙苯,基于该芳烃形成流出物中芳烃的总重量;

从该芳烃形成流出物中分离第一中间流,该第一中间流的苯浓度重量%、C₇芳烃浓度重量%或者总的C₆-C₇芳烃浓度重量%大于该芳烃形成流出物的那些;

将至少一部分的该第一中间流与甲基化剂在沸石催化剂存在下反应来形成甲基化的中间流,该甲基化的中间流的C₈芳烃浓度重量%大于该第一中间流的与甲基化剂反应的部分的C₈芳烃浓度重量%;

从该甲基化的中间流中分离C₈中间流和第二较低沸点中间流,该C₈中间流的C₈芳烃浓度重量%大于该甲基化的中间流的C₈芳烃浓度重量%;

从该C₈中间流中分离第一富含对二甲苯的馏分和第一贫含对二甲苯的馏分,该第一富含对二甲苯的馏分的对二甲苯浓度重量%大于C₈中间流的对二甲苯浓度重量%,和该第一贫含对二甲苯的馏分的对二甲苯浓度重量%小于C₈中间流的对二甲苯浓度重量%;

异构化至少一部分的该第一贫含对二甲苯的馏分来形成异构化的产物流,该贫含对二甲苯的馏分的进行异构化的部分的对二甲苯浓度重量%小于该异构化的产物流的对二甲苯浓度重量%;和

从该异构化的产物流中分离第二富含对二甲苯的馏分,该第二富含对二甲苯的馏分的对二甲苯浓度重量%大于该异构化的产物流的对二甲苯浓度重量%。

25. 权利要求24的方法,其中该芳烃形成流出物包含 $\leq Z_2\text{wt}\%$ 的C₈芳烃,其中Z₂是10或

者20。

非芳族烃的转化

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本发明要求2015年9月25日提交的美国专利申请序列No.62/232609;2015年10月29日提交的美国专利申请序列No.62/247795;2015年11月19日提交的欧洲专利申请No.15195311.4;和2015年12月03日提交的15197700.6的优先权和权益,其全部通过引用以其全文并入。下面的相关案也通过引用以其全文并入:美国专利申请序列No.62/234262;欧洲专利申请No.15195314.8;美国专利申请序列No.62/234240;欧洲专利申请No.15197698.2;美国专利申请序列No.62/248374;欧洲专利申请No.15197702.2;美国专利申请序列No.62/253268;美国专利申请序列No.62/298655;欧洲专利申请No.16167672.1;美国专利申请序列No.62/326918;欧洲专利申请No.16175163.1;美国专利申请序列No.62/299730;欧洲专利申请No.16167395.9;美国专利申请序列No.62/313288;欧洲专利申请No.16173587.3;美国专利申请序列No.62/313306和欧洲专利申请No.16173980.0。

发明领域

[0003] 提供了将非芳族烃转化成芳烃的系统和方法。

[0004] 发明背景

[0005] 脂肪族化合物转化成芳烃是化学品制造的一个正在进行的研究领域。某些芳烃化合物例如对二甲苯具有相对高的商业价值。如果向芳烃的转化可以以合理的成本进行,则这样的方法会是有益的,其可以允许由主要具有燃料价值的供料流(例如天然气或者燃料气)形成芳烃。归因于烷烃化合物在用于直接转化成芳烃的方法中相对低的活性,在将烷烃转化成芳烃的方法中另外的改进是令人期望的。

[0006] 美国专利No.5043502描述了一种脱氢芳构化C₂-C₅脂肪族烃来形成芳烃的方法。对二甲苯是由该脱氢芳构化反应和由随后的该脱氢芳构化反应所产生的甲苯的甲基化二者来产生的。苯也是由脱氢芳构化产生的,并且描述为在随后的甲基化过程中甲基化成甲苯。

[0007] 其他常规方法可以利用含有甲烷的供料。虽然甲烷是丰富的,但是它相对的惰性已经限制了它在这些转化方法中的效用。例如,氧化偶联方法通常包括高度放热的甲烷燃烧反应,经常需要昂贵的氧气生成设备,并且产生大量的低价值碳氧化物。非氧化性甲烷芳构化是平衡受限的,并且大于几个百分比的甲烷转化率需要 \geq 约800°C的温度。

[0008] 为了消除这些问题,已经提出了催化方法来将甲烷和一种或多种共反应物一起转化成更高级的烃例如芳烃。例如,美国专利No.5936135公开了甲烷在300°C-600°C的温度与(i) C₂₋₁₀烯烃和/或(ii) C₂₋₁₀链烷烃在双功能五硅环沸石催化剂(具有强脱氢和酸活性位点)存在下反应来产生芳烃。所述供料中烯烃和/或更高级链烷烃与甲烷和/或乙烷优选的摩尔比是大约0.2-大约2.0。

[0009] 其他方法利用了有机含氧化合物作为共反应物,来用于非氧化性甲烷转化来产生高级烃,包括芳烃。例如,美国专利No.7022888公开了非氧化性转化甲烷,同时转化通式: C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m+1}所示的有机含氧化合物的方法,其中C、H和O分别是碳、氢和氧;n是值为1-4的整数;和m是值为0-4的整数。然而,因为这些共反应物本身是有价值的商品,因此感兴趣的

是开发供选择的路线来将甲烷和/或其他低分子量烃转化成芳烃,特别是经由这样的路线,其允许并入更多的供料烃到该芳烃产物中。令人期望的是这样的转化反应在供料中甲烷与其他烃的宽的摩尔比范围内运行。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及方法,其包括 (a) 将非芳族烃转化成芳烃产物,和 (ii) 甲基化该芳烃产物来产生对二甲苯。本发明涉及这样的发现,即,通过组合的转化-甲基化方法,在非芳族转化过程中产生较少的C₈芳烃,导致了所产生的对二甲苯的令人期望的增加。虽然不希望受限于任何理论或者模型,但是据信在芳烃形成方法过程中,增加对于C₈芳烃的选择性还导致乙苯形成的增加,其降低了甲基化过程中所产生的对二甲苯的量。还已经发现通过形成分别的来自于非芳族转化的芳烃流出物和甲基化的包含对二甲苯的流出物的C₈中间流,可以实现回收期望的二甲苯馏分中所用的分离器尺寸的减小。形成分别的C₈中间流和避免用较低浓度的流稀释具有较高的C₈芳烃浓度的流,允许在二甲苯分离方法容器的不同位置引入具有不同的C₈芳烃浓度的C₈芳烃流,其增加了分离效率和可以进一步允许分离装置的液压容量 (hydraulic capacity) 的降低。更具体地关于芳构化,已经令人惊讶地发现在该芳烃形成方法过程中产生>20wt%的乙苯(基于该芳烃形成流出物中芳烃的总重量)降低了所述方法的二甲苯,特别是对二甲苯的回收率。更具体地关于甲基化,已经令人惊讶地发现产生含有至少大约50wt%的苯的第一较低沸点中间流已经被发现增加了在甲基化过程中C₇₊芳烃的产生,特别是对二甲苯产生。还已经发现产生具有甲苯与苯摩尔比是至少1.4的芳烃形成流出物降低了在二甲苯甲基化过程中乙苯形成或者甚至使其最小化。

[0012] 用于进行任何这些方法的系统和设备处于本发明的范围内。提及“C_x芳烃流”或者“C_x中间流”对应于含有至少50wt%的所述类型芳烃的流,例如对于C₈中间流来说是C₈芳烃。

[0013] 附图简要描述

[0014] 图1图示了用于转化供料来形成芳烃的反应系统的实例。

[0015] 图2图示了用于转化供料来形成芳烃的反应系统的另一实例。

[0016] 图3图示了模拟移动床分离器的实例。

[0017] 发明详述

[0018] 在各种方面,提供了转化非芳族烃的系统和方法,其具有期望的芳烃的改进的收率和/或对于形成期望的芳烃例如二甲苯如对二甲苯(p-二甲苯)的改进的选择性。本发明的某些方面基于这样的发现,即,芳烃形成过程中C₈烃收率的降低导致了二甲苯收率的增加。令人惊讶地,已经发现增加芳烃形成过程中所产生的苯和C₇芳烃的收率和/或降低芳烃产物中C₈芳烃的收率和/或乙苯的量增加了整个方法所产生的对二甲苯的量。芳烃形成产物中的苯和/或C₇芳烃可以烷基化来形成二甲苯,具有改进的收率和/或改进的选择性来产生这样的甲基化的芳烃产物,其与常规芳烃形成方法相比具有增加的二甲苯浓度和降低的乙苯浓度。已经发现作为该芳烃形成方法的相对低的芳烃收率的结果,优先产生另外的苯和然后甲基化该苯来形成二甲苯可以提供这样的方法,其具有与常规方法相比更高的包含在产物芳烃馏分中的碳的净收率,相对于供料的非芳族烃中所含的碳的量。还已经发现减少该芳烃形成产物中C₈芳烃的量或者甚至使其最小化允许更多地使用液相异构化系统来用于二甲苯异构化,以代替不太期望的气相异构化。此外或者供选择地,通过使用多阶段方法产生二甲苯,同时保持由多个方法阶段所产生的C₈流分别的特性,可以实现对二甲苯改

进的收率和/或对二甲苯改进的选择性。代替将来自于每个阶段的C₈产物混合在一起,该不同阶段的产物可以在不同位置送入二甲苯分离阶段来利用不同的产物组成。这会降低所需的二甲苯分离装置的尺寸和/或容量,同时允许对二甲苯形成的改进的整体收率和/或选择性。

[0019] 在一些方面,上述益处中的一种或多种可以基于由至少一部分的该供料的非芳族烃形成芳烃来实现。虽然石脑油供料中的非芳族烃的常规催化重整处于本发明的范围内,但是本发明更一般性地可应用于各种芳烃形成方法(包括基于链烷烃、正烯烃和异烯烃的脱氢环化的那些),并且是与之兼容的。相对于常规石脑油重整,这样的脱氢环化表现出优先于作为C₈产物的一部分的乙苯的对于形成二甲苯更大的选择性,和因此特别适于产生芳烃形成流出物。

[0020] 在某些方面,本发明涉及将供料的非芳族烃转化成期望的芳烃流的方法。该方法包括一系列方法,通常是至少一种芳烃形成方法和至少一种甲基化方法。每种方法可以包括一个或多个阶段,例如反应阶段或者分离阶段。例如,初始方法可以对应于芳烃形成方法,其中含有芳环的化合物是由非芳族烃形成的。第一分离方法可以从该芳烃形成流出物中分离一个或多个含有芳族化合物的流。该含有芳族化合物的流中的至少一个可以送到甲基化方法。第二分离方法可以从该甲基化方法中分离一个或多个含有芳族化合物的流。对于其中期望的产物包括二甲苯的方面,可以使用第三分离来从芳烃形成方法的一种或多种流出物和/或甲基化方法的一种或多种流出物中分离包含期望的二甲苯的流和包含其他C₈化合物的流。

[0021] 已经发现控制芳烃形成过程中所形成的苯和甲苯的量改进了对二甲苯收率。这可以通过基于一种或多种因素(不同于使得对二甲苯收率最大化)选择该芳烃形成条件来进行。因此,在某些方面,该芳烃形成方法以小于最大二甲苯收率和/或对二甲苯收率来运行,例如 \leq 这些收率之一或二者的最大值的0.95倍,例如 ≤ 0.9 倍,例如 ≤ 0.85 倍,或者 ≤ 0.8 倍。代替地,该芳烃形成方法的整体芳烃收率增加或者最大化,导致苯、甲苯和二甲苯的总收率的改进,和特别是苯和/或甲苯产生的增加和二甲苯产生的降低。该苯和甲苯然后可以在随后的甲基化阶段转化成二甲苯,因此提供了出人意料的结果,即,在芳烃形成方法过程中C₈芳烃的较少产生会导致通过所述方法产生的对二甲苯的整体增加。在其他方面,该芳烃形成方法在这样的条件下运行,其降低芳烃形成过程中乙苯(另一种C₈芳烃)的形成或者甚至使其最小化。这样做降低了对于乙苯向二甲苯的复杂的和低效的转化的需要,并且避免了否则将在芳烃形成方法下游的方法过程中发生的困难,例如与二甲苯异构化和对二甲苯分离相关的困难。选择在该芳烃形成方法过程中降低乙苯选择性的条件允许所述方法的整体二甲苯收率的改进。

[0022] 任何前述方面与例如基于甲基化剂(例如甲醇)的成本和/或可利用性,调节来自该芳烃形成方法的苯和甲苯的相对收率是兼容的。例如,在其中可以利用过量的原料气或者天然气的位置处,甲烷是可以利用的,而无需用作高价值燃料。在这样的情况下,甲烷转化成甲醇(例如通过部分氧化,自热重整等中的一种或多种)可以以低成本来提供甲醇,例如作为低成本甲基化剂来用于该甲基化方法。

[0023] 适于将至少一部分的该供料的非芳族烃转化成对二甲苯,同时控制芳烃形成过程中形成的苯和甲苯的量的系统和方法的实例显示在图1中。将至少一种的规定的供料105引入

芳烃形成方法110中来将至少一部分的所选择的供料的非芳烃转化成芳烃。在一些方面,芳烃形成方法110可以对应于直接转化方法,例如脱氢环化或者脱氢芳构化方法。在其他方面,芳烃形成方法110可以表示一系列方法步骤,例如烷烃转化成合成气、甲醇、烯烃或者另外的中间产物,随后由该中间产物形成芳烃。芳烃形成方法110的流出物115然后可以在初始分离方法120中分离,来从该流出物115中分离至少馏分125(其包含至少一部分的流出物的C₈芳烃)和馏分123(其包含至少一部分的流出物的苯和C₇芳烃)。任选地,C₉₊流127也可以从流出物115中分离。还可以从该芳烃形成流出物中分离对应于主要C₅-烃和C₆非芳族化合物的较低沸点(包括未转化的)馏分107,和任选地将其再循环(未示出)到芳烃形成方法110。馏分123与甲基化剂供料103一起引入甲基化方法130中,来由馏分123中的苯和C₇芳烃产生C₈芳烃。该甲基化方法130的甲基化流出物135导向第二分离器140,来从该甲基化流出物135中分离至少馏分145(其包含至少一部分的该甲基化流出物的C₈芳烃)和馏分143(其包含至少一部分的该甲基化流出物的C₆和C₇芳烃)。任选地,初始分离方法120和第二分离方法140合并成单个分离方法,例如单个分离,例如使用分隔壁柱分离器来合并。分隔壁柱分离器的实例描述在美国专利申请公开2011/0132803中,该文献关于其对分隔壁柱分离器的描述的内容通过引用并入本文。

[0024] 在供选择的方面,图1的构造可以用于产生石脑油沸程燃料(例如汽油),例如沸程是大约-1°C到大约221°C,或者30°C到221°C,或者80°C到221°C,或者110°C到221°C的燃料。例如,芳烃形成方法110可以对应于主要形成苯和C₇芳烃的方法。在这些方面,初始分离方法120可以用于从芳烃形成流出物115中分离馏分123(其主要包含来自于芳烃形成流出物115的苯)和馏分125(其包含至少一部分的流出物的C₇₊芳烃)。该苯然后可以甲基化130来形成甲苯,其是比苯更令人期望的汽油组分,并且在某些方面,甲苯直接混入汽油中。任何未反应的苯可以再循环用于进一步甲基化。至少一部分的馏分125也可以用作石脑油沸程燃料或者燃料组分。

[0025] 其他方面涉及对二甲苯生产方法,其包括提供至少第三分离区,以使得来源于不同的反应方法的具有不同的对二甲苯浓度的馏分不混合在一起。例如,用于生产对二甲苯的某些系统和方法产生了至少三种分别的C₈馏分,其含有不同浓度的对二甲苯。第一馏分可以对应于从芳烃形成方法所产生的流出物中分离的C₈馏分。第二馏分可以对应于从甲基化方法所产生的流出物中分离的C₈馏分。第三馏分可以对应于来源于二甲苯异构化方法的流出物的馏分。这些产物馏分每个可以包含不同浓度的对二甲苯。不同于在对二甲苯分离之前合并这些馏分,已经发现有益的是分别加工每个馏分。虽然技术上可行,但是从装置规模的观点来说不期望的是具有用于每个含对二甲苯馏分的分别的(例如物理分开的)对二甲苯分离区。更有利地,使用具有多个区的分离器例如模拟移动床,其中每个馏分引入这样的区,其适当地基于(i)所述馏分的对二甲苯浓度,和/或(ii)所述区内的液相中的对二甲苯的浓度。具有较大对二甲苯浓度的馏分通常更适于在这样的区引入,其紧邻纯化的对二甲苯从分离器抽出的位置。

[0026] 这样的系统的实例显示在图2中。应该注意图之间类似的标记对应于类似部件。规定的供料中的至少一种经由管道205引入芳烃形成方法210中。来自芳烃形成方法210的流出物215然后送入第一分离方法220,其从流出物215中分离至少馏分223和225。馏分225包含来自流出物215的至少一部分的C₈芳烃,和馏分223包含来自流出物215的至少一部分的

苯和C₇芳烃。较低沸点(包括未转化的)馏分207也可以从流出物215中分离和任选地返回(至少部分地)到芳烃形成方法210。任选地,流227在第一分离方法220中从流出物215中分离。流227可以包含例如流出物215中的至少一部分的任何C₉₊烃。在某些方面,流227包含在馏分223,225和/或207分离后所述流出物的剩余部分。馏分223与甲基化剂供料203(例如甲醇)一起引入甲基化方法230中,通过甲基化馏分223中的至少一部分的苯和/或C₇芳烃来产生C₈芳烃。来自该甲基化方法230的流出物235导向第二分离方法240来从甲基化流出物235中分离至少馏分243和245。馏分245包含来自流出物235的至少一部分的C₈芳烃,和馏分243包含来自流出物235的至少一部分的苯和C₇芳烃。馏分225和245送到第三分离方法250来将对二甲苯与其他C₈芳烃分离。在第三分离方法250中,从馏分225和245中分离富含对二甲苯的流255和贫含对二甲苯的流253。贫含对二甲苯的流253送入异构化方法260,来将邻二甲苯和间二甲苯转化成对二甲苯。所形成的流出物流265(其具有相对于流253增加的对二甲苯量)返回第三分离方法250来分离对二甲苯。任选地,流265可以在除了用于流225的输入分离阶段之外的不同分离阶段引入第三分离方法250,这可以允许第三分离方法250利用流265和225中的不同浓度的对二甲苯。例如,具有较高对二甲苯浓度的流可以在后面的分离阶段引入分离方法250中。这可以允许更早的分离阶段具有较小的加工能力。因为分离器中较早的分离阶段对应于具有最大体积的阶段(即,归因于分离目标较低的浓度),因此减少到早期分离阶段的输入流量可以降低多阶段分离器内潜在最大阶段所需尺寸。任选地,流245可以在不同于用于流225和流265的输入阶段的阶段引入第三分离方法250中,其可以允许第三分离方法250利用流225,245和/或265中不同浓度的对二甲苯。供选择地,至少一部分的流出物235可以导向分离方法220,用于分离流243和/或245。换言之,分离方法240的至少一部分的分离功能可以在分离方法220中进行。任选地,第一分离方法220和第二分离方法240可以合并成单个分离器和/或方法,例如使用分隔壁柱分离器来合并。

[0027] 已经发现特定的C₈芳烃在所述方法中是不期望的,特别是在加工该芳烃形成流出物和该甲基化流出物中是不期望的。该芳烃形成流出物中乙苯(ethylene benzene)的存在限制了流出物作为甲基化方法供料的有用性。关于该芳烃形成流出物,常规的方法通常是通过在甲基化之前另外加工该芳烃形成流出物,例如脱烷基化来除去乙基来克服所述困难。关于该甲基化流出物,液相二甲苯异构化过程中乙苯的累积通常在常规方法中通过包括另外的异构化来克服,该另外的异构化在气相中运行(通常还包括脱烷基化功能),当对二甲苯是通过常规方法例如石脑油重整来生产时其经常被选择。本发明的某些方面如下来消除对于这些昂贵的和低效率的程序的需要:通过运行该芳烃形成方法,来产生芳烃形成流出物,其具有与常规方法的乙苯浓度相比降低或者甚至基本上最小化的乙苯浓度。例如,在某些方面,该芳烃形成流出物的乙苯与苯的摩尔比 ≤ 1.0 ,和/或甲苯与苯的摩尔比 ≥ 1.4 。本发明的某些方面是如下来实现这一点的:通过使用这样的供料,其包含 $\geq 10\text{wt}\%$ 的非芳族烃,基于该供料的重量,例如 $\geq 25\text{wt}\%$,例如 $\geq 50\text{wt}\%$,或者 $\geq 75\text{wt}\%$,或者 $\geq 90\text{wt}\%$,或者 $\geq 95\text{wt}\%$;其中(a)该供料的非芳族烃包含 $\geq 50\text{wt}\%$ 的下面中的一种或多种,基于该供料的非芳族烃的重量:(i)脂肪族C₁-C₉烃,(ii)脂肪族C₁-C₉烷烃,(iii)脂肪族C₁-C₅烷烃,(iv)甲烷,乙烷和丙烷中的一种或多种;例如 $\geq 75\text{wt}\%$,例如 $\geq 90\text{wt}\%$,或者 $\geq 95\text{wt}\%$;和(b)该芳烃形成方法包括在这样的条件下进行供料脱氢环化,其降低选择性乙苯形成或者甚至使其最小化。当该芳烃形成方法在降低乙苯选择性或者使其最小化的条件下

运行时,也会提高甲苯产生相对于苯的选择性。虽然来自于该芳烃形成方法的直接反应产物可能具有较低价值(例如当苯价值超过甲苯时),但是所形成的甲苯然后可以甲基化来形成另外的二甲苯,从而导致所述方法的成本效率的净提高。

[0028] 就该描述和所附的权利要求书的目的而言,定义了下面的术语。术语“C_n”烃,其中n是正整数,表示具有n个碳原子(一个或多个)/分子的烃。术语“C_{n+}”烃和“C_{n-}”烃,其中n是正整数,分别表示具有至少n个碳原子(一个或多个)/分子或者不大于n个碳原子(一个或多个)/分子的烃。术语“芳烃”和“芳族烃”表示含有至少一个芳烃核的烃分子。术语“烃”包括烃的混合物,包括具有不同的n值的那些。术语“有机含氧化合物”表示具有式C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m+1}的分子(包括分子的混合物),其中C、H和O分别是碳、氢和氧;n是值≥1的整数,例如1-4;和m是值≥0的整数,例如0-4。有机含氧化合物的实例包括甲醇,乙醇,二甲醚和二乙醚中的一种或多种。术语“合成气”表示包含≥12mol%分子氢和≥0.4mol%一氧化碳的混合物,该摩尔百分比是基于每摩尔的混合物。

[0029] 在该描述和所附的权利要求书中,可以提及芳烃流或者馏分,例如描述为C₆芳烃流或者馏分,C₇芳烃流或者馏分,C₆-C₇芳烃流或者馏分,C₈芳烃流或者馏分,C₇-C₈芳烃流或者馏分,或者C₉₊芳烃流或者馏分的那些。这样的流或者馏分的每个定义为所述芳烃组分(一种或多种)的浓度是至少50wt%。因此,C₆芳烃流在本文中定义为含有至少50wt%的C₆芳烃化合物的流。任选地,所述芳烃组分(一种或多种)的浓度可以是至少75wt%,或者至少90wt%。

[0030] 本文所述的用于将烷烃转化成芳烃的方法通常可以表征为直接转化方法或者间接转化方法。直接转化方法在本文中定义为这样的方法,其中该含有烷烃的供料引入这样的反应环境中,其中芳烃是由非芳族烃形成的。间接转化方法在本文中定义为这样的方法,其中含烷烃的供料引入不同于其中形成芳烃的反应阶段的反应阶段。例如,用于首先将甲烷转化成甲醇,然后将该甲醇供入芳烃形成反应的反应方案对应于间接转化方法。应该注意如果一些芳烃是在第一方法(其接收含烷烃的供料)中形成,而另外的芳烃是在第二方法(其接收该第一方法的流出物作为供料)中形成,则反应方案可以对应于直接和间接转化方法二者。应该注意现有芳烃供料随后的甲基化不对应于由非芳族烃来形成芳烃的方法。

[0031] 如本文所用的,“芳烃形成”方法指的是一种或多种这样的方法,其用于将非芳族烃例如脂肪族烃转化成芳烃,任选地在其他组分和/或共供料存在下进行。基于直接转化方法的芳烃形成方法可以包括具有仅仅一个反应器和/或反应阶段的那些(虽然可以包括多个阶段)。基于间接转化方法的芳烃形成方法将通常包括多个方法阶段或者反应环境,因为用于初始转化烷烃的反应是在不同于芳烃形成反应的反应环境中发生的。

[0032] 如本文所用的,用于元素周期表的族的编号方案是如Chemical and Engineering News,63(5),27(1985)所公开的。

[0033] 芳烃形成方法-一般性操作

[0034] 所述芳烃形成方法的供料通常包含一种或多种C₁-C₉非芳族烃化合物,例如一种或多种轻质烃(即C₁-C₅)化合物,例如一种或多种链烷烃轻质烃化合物。例如,该供料可以包含基于该供料重量为≥1wt%的下面中的一种或多种:(i)链烷烃C₂-C₉烃,(ii)脂肪族C₁-C₉烃,(iii)脂肪族链烷烃C₁-C₉烃,(iv)链烷烃轻质烃,(v)脂肪族轻质烃,和(vi)脂肪族链烷烃轻质烃;例如≥10wt%,或者≥25wt%,或者≥50wt%,或者≥75wt%,或者≥90wt%,或

者 $\geq 95\text{wt}\%$ 。术语“链烷烃”包括正构 C_{15} 和环状链烷烃。任选地,该供料进一步包含稀释剂。供料源中存在的稀释剂(例如天然气中存在的甲烷和/或 CO_2)和加入到供料中的稀释剂处于本发明的范围内。当存在时,稀释剂通常占供料的量 $\leq 60\text{wt}\%$,基于该供料重量,例如 $\leq 50\text{wt}\%$,例如 $\leq 40\text{wt}\%$,或者 $\leq 30\text{wt}\%$,或者 $\leq 20\text{wt}\%$,或者 $\leq 10\text{wt}\%$ 。当供料成分在规定的脱氢环化催化剂存在下在规定的分压条件下基本上是非反应性的(例如甲烷,分子氮和惰性原子气体例如氩气)时,则它是稀释剂。有机和无机稀释剂处于本发明范围内。

[0035] 供料的非芳族 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烃可以包括脂肪族烃例如烷烃。代表性的含烷烃的供料包括那些,其包含至少 $20\text{mol}\%$ 的一种或多种 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷烃,相对于该供料中的总摩尔数,或者至少 $35\text{mol}\%$,或者至少 $50\text{mol}\%$,或者至少 $60\text{mol}\%$,或者至少 $70\text{mol}\%$,或者至少 $80\text{mol}\%$ 。此外或者供选择地,该含烷烃的给料可以初始时包含至少 $50\text{mol}\%$ 的一种或多种 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷烃,相对于供料中烃的总摩尔数,或者至少 $60\text{mol}\%$,或者至少 $70\text{mol}\%$,或者至少 $80\text{mol}\%$ 。

[0036] 该供料可以包含甲烷,例如 $\geq 1\text{wt}\%$ 甲烷,例如 $\geq 10\text{wt}\%$,或者 $\geq 20\text{wt}\%$,或者 $\geq 60\text{wt}\%$ 。当甲烷在规定的芳烃形成反应下是基本上非反应性时,则该甲烷被认为是稀释剂。供选择地或者另外,该供料可以包含乙烷,例如 $\geq 1\text{wt}\%$ 乙烷,基于该供料的重量,例如 $\geq 5\text{wt}\%$,或者 $\geq 10\text{wt}\%$,或者 $10\text{wt}\%\text{-}40\text{wt}\%$ 。合适的供料包括那些,其含有大量乙烷,例如 $> 50\text{wt}\%$ 乙烷,例如 $\geq 75\text{wt}\%$,或者 $\geq 90\text{wt}\%$,或者 $\geq 95\text{wt}\%$ 。作为甲烷和/或乙烷的替代或补充,该供料可以包含 C_3 和/或 C_4 烃,例如(i) $\geq 20\text{wt}\%$ 丙烷,例如 $\geq 40\text{wt}\%$,或者 $\geq 60\text{wt}\%$,和/或(ii) $\geq 20\text{wt}\%$ 丁烷,例如 $\geq 40\text{wt}\%$,或者 $\geq 60\text{wt}\%$ 。在一些方面,该供料可以包含减少量的 C_{5+} 烃,例如 $\leq 20\text{wt}\%$,例如 $\leq 10\text{wt}\%$,或者 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。在这样的方面,该供料可以包含 $\leq 10\text{wt}\%$ 的 C_{6+} 饱和烃,例如 $\leq 5\text{wt}\%$ 。

[0037] 任选地,该供料包含分子氢,例如 $\geq 1\text{wt}\%$ 分子氢,基于该供料的重量,例如 $\geq 5\text{wt}\%$ 。任选地,该供料包含不饱和 C_{2+} 烃例如 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 不饱和烃。当存在时, C_{2+} 不饱和烃(例如 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 不饱和烃)的量通常 $\leq 20\text{wt}\%$,例如 $\leq 10\text{wt}\%$,例如 $\leq 1\text{wt}\%$,或者 $\leq 0.1\text{wt}\%$,或者是 $0.1\text{wt}\%\text{-}10\text{wt}\%$ 。通常,该供料基本上没有芳烃,其中在本文中基本上没有表示芳烃浓度 $< 1\text{wt}\%$,基于该供料的重量,例如 $\leq 0.1\text{wt}\%$,或者 $\leq 0.01\text{wt}\%$,或者 $\leq 0.001\text{wt}\%$ 。通常,该供料包含总共 $\leq 10\text{wt}\%$ 的杂质例如 CO , CO_2 , H_2S 和总硫醇;例如 $\leq 1\text{wt}\%$,或者 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。一种代表性供料包含 $1\text{wt}\%\text{-}40\text{wt}\%$ 甲烷; $\geq 10\text{wt}\%$ 乙烷,例如 $10\text{wt}\%\text{-}40\text{wt}\%$; $20\text{wt}\%\text{-}50\text{wt}\%$ 丙烷,和 $20\text{wt}\%\text{-}50\text{wt}\%$ 丁烷。

[0038] 该供料的轻质烃可以获自一种或多种烃源,例如获自天然烃源例如与生产石油有关的那些,或者获自一种或多种合成烃源例如催化和非催化反应。这样的反应的实例包括催化裂化,催化重整,焦化,蒸汽裂化等。合成烃源包括那些,其中地质构造中的烃已经有意进行了一种或多种化学转变。该供料可以包括来自于所述方法再循环的组分,例如来自于芳烃形成下游的一个或多个位置。

[0039] 在某些方面,该轻质烃源包括天然气例如原料天然气(raw natural gas) (“原料气(raw gas)”)。天然气是(i)含烃的混合物,(ii)在 15°C 的温度和 1.013bar (绝对)压力下主要处于气相,和(iii)从地质构造抽出。天然气可以例如获自石油沉积物,煤沉积物和页岩沉积物中的一种或多种。天然气可以是获自常规生产方法的天然气,但是本发明不限于此。原料天然气是这样的天然气,其获自地质构造,而未进行干预加工,除了(i)处理来除去杂质例如水和/或任何其他液体,硫醇,硫化氢,二氧化碳;和(ii)气液分离,例如用于调节

天然气中烃化合物的相对量(特别是C₄₊烃化合物的相对量);但是不包括(iii)回流来分馏。常规方法可以用于除去杂质和/或调节供料中存在的烃化合物的相对量,但是本发明不限于此。例如,天然气中的某些组分可以通过将天然气暴露于-57°C到15°C,例如-46°C到5°C,例如-35°C到-5°C的温度来液化。至少一部分的液相可以在一个或多个气液分离器(例如一个或多个闪蒸鼓)中分离。一种合适的原料天然气包含3mol%-70mol%甲烷,10mol%-50mol%乙烷,10mol%-40mol%丙烷和5mol%-40mol%丁烷和1mol%-10mol%的总C₅-C₉烃。在某些方面,≥50wt%的该供料包含天然气,例如原料天然气,例如≥75wt%,或者≥90wt%,或者≥95wt%。

[0040] 任何形式的原料气可以用作源材料,虽然原料气通常是下面中的一种或多种:(i)获自天然气井的气体(“气井”,“非伴生”,或者“干”气),(ii)获自凝液井的天然气(“凝液井气”),和(iii)套管头气体(“湿”或者“伴生”气)。表1包括通常的原料气组成范围(mol%),和括号内是某些原料气的通常的平均组成(mol%)。

[0041] 表1

[0042]

	伴生气	干气	凝液井气
组分			
CO ₂	0-50 (0.63)	0-25 (0)	0-25 (0)
N ₂	0-50 (3.73)	0-25 (1.25)	0-25 (0.53)
H ₂ S	0-5 (0.57)	0-5 (0)	0-5 (0)
CH ₄	0-80 (64.48)	0-97 (91.01)	0-98 (94.87)
C ₂ H ₆	5-20 (11.98)	2-10 (4.88)	1-5 (2.89)
C ₃ H ₈	2-10 (8.75)	0.5-5 (1.69)	0.1-5 (0.92)
异丁烷	0.1-5 (0.93)	0.05-1 (0.14)	0.1-5 (0.31)
正丁烷	1-5 (2.91)	0.05-2 (0.52)	0.05-2 (0.22)
异戊烷	0.05-2 (0.54)	0.01-1 (0.09)	0.01-1 (0.09)

[0043] 在某些方面,该供料包含≥75wt%的伴生气,基于该供料的重量,例如≥90wt%,或者≥95wt%。

[0044] 因此,本发明在远程或者开发中的位置是特别有利的,其中:(i)缺乏低温甲烷分离设施限制了常规天然气芳构化方法的效用,(ii)缺乏管线或者天然气生产基础设施会导致大量的轻质烃被作为燃料燃烧或者点燃,和(iii)由于缺乏管线设施或者无法满足可利用管线的一种或多种规格而导致伴生气保持滞留在远程位置。使用本发明方法的小规模设备将允许作为液体烃来有效回收这些轻质烃资源。

[0045] 处于本发明范围内的是规定的供料中的一种或多种,其对于特定的芳烃形成方法是特别有利的。因此,供料的选择可以至少部分地取决于特定的方面所用的芳烃形成方法。例如,某些方面使用了这样的供料,其包含至少10mol%的特定的烷烃,相对于该供料中C₁-C₉烷烃的总摩尔数,或者至少20mol%,或者至少30mol%,或者至少40mol%,或者至少50mol%,或者至少60mol%,或者至少70mol%,和/或至多大约100mol%或者更低,或者90mol%或者更低,或者80mole%或者更低,或者70mol%或者更低,或者60mol%或者更低,或者50mol%或者更低,或者40mol%或者更低,或者30mol%或者更低。该特定的烷烃可以是甲烷,乙烷,丙烷或者丁烷的一种或多种,例如甲烷和乙烷。此外或者供选择地,该供料可

以包含50mol%或者更低的C₅-C₉烷烃,相对于供料中C₁-C₉烷烃的总摩尔数,或者40mol%或者更低,或者30mol%或者更低,或者20mol%或者更低,或者10mol%或者更低,或者该供料可以基本上没有C₅-C₉烷烃,例如5mol%或者更低,或者1mol%或者更低。

[0046] 如下更详细描述,用于芳烃形成方法的具体条件将取决于用于芳烃形成的方法的性质。在一些方面,任何方便的芳烃形成方法可以是合适的。在其他方面,合适的芳烃形成方法可以具有一种或多种与供料组分的转化率;供料内具体组分的相对转化率;一种或多种类型的C₈芳烃的选择性(即,收率);和/或芳烃的相对选择性相关的特性。

[0047] 一种或多种规定供料组分的转化量可以用于表征芳烃形成方法。例如,芳烃形成方法可以基于供料中C₁-C₉烷烃的转化率来表征。下面的供料转化量代表了单程中的转化率。某些芳烃形成方法转化了供料中至少20wt%的特定的烷烃,或者至少30wt%,或者至少40wt%,或者至少50wt%,或者至少60wt%,或者至少70wt%,和/或至多100wt%或者更低,或者90wt%或者更低,或者80wt%或者更低,或者70wt%或者更低,或者60wt%或者更低。供选择地或者另外,芳烃形成方法可以转化相对量的特定的烷烃。例如,在某些芳烃形成方法中,该芳烃形成方法中转化的至少1wt%的总烷烃是特定的烷烃,或者至少5wt%,或者至少10wt%,或者至少20wt%,或者至少30wt%,或者至少40wt%,或者至少50wt%,和/或至多100wt%或者更低,或者90wt%或者更低,或者80wt%或者更低,或者70wt%或者更低,或者60wt%或者更低。该特定的烷烃可以是例如(i)一种或多种C₁-C₉烷烃化合物,(ii)一种或多种C₁-C₄烷烃化合物,(iii)一种或多种C₅+烷烃化合物,和(iv)甲烷和/或乙烷。要注意的是烷烃转化的量的每个上述下限是明确预期具有每个上述上限的。

[0048] 产生苯、C₇芳烃和/或C₈芳烃的选择性是表征芳烃形成方法的另一方式,例如对于该芳烃形成方法的流出物中苯,C₇芳烃和/或C₈芳烃产生的选择性。例如,方法流出物中特定的芳烃的量可以是流出物中总芳烃的40wt%,或者该流出物中总芳烃的至少50wt%,或者至少60wt%,或者至少70wt%;或者20wt%或者更低,或者10wt%或者更低,或者5wt%或者更低。该特定的芳烃可以是一种或多种C₆-C₈芳烃化合物,例如(i)C₈芳烃,和/或(ii)C₆-C₇芳烃。更特别地,芳烃形成方法可以基于相对于所述方法流出物中的C₈芳烃的总量,对于产生一种或多种特定的C₈芳烃的选择性来表征。例如,该方法流出物中乙苯的量可以是30wt%或者更低,相对于流出物中的总C₈芳烃,或者25wt%或者更低,或者20wt%或者更低,或者15wt%或者更低,或者10wt%或者更低。此外或者供选择地,该流出物中乙苯的量可以是25wt%或者更低,相对于流出物中的总C₆-C₈芳烃,或者20wt%或者更低,或者15wt%或者更低,或者10wt%或者更低。在其中从将对二甲苯与其他C₈芳烃分离的方面中,降低的或者最小化的乙苯浓度可以允许使用液体异构化方法作为对二甲苯回收回路的一部分,和/或可以降低这样的液体异构化方法所需的吹扫的量或者使其最小化。

[0049] 表征芳烃形成方法的再一方式是基于相对于所产生的苯的量,对于产生C₇芳烃的选择性。在某些方面,C₇芳烃(甲苯)与C₆芳烃(苯)的量的摩尔比可以是至少1.0,或者至少1.4,或者至少1.5,或者至少1.8,或者至少2.0,或者至少2.5。通常苯是更高价值的产物,并因此进行芳烃形成方法来提高甲苯收率是非常规的。在其他方面,C₇芳烃(甲苯)相对于苯的摩尔比可以是1.0或者更低,或者0.9或者更低,或者0.8或者更低,或者0.7或者更低,或者0.6或者更低。

[0050] 因素例如(i)甲苯与苯的相对值,和/或(ii)输入到芳烃形成方法和甲基化方法的

输入物相对成本可以用于选择具体的摩尔比。例如,随着甲苯的相对值的增加,可以改变芳烃形成条件来产生更高的甲苯与苯的比。另一选项可以是选择增加的C₇芳烃与C₆芳烃的摩尔比,来减少甲基化过程中烯烃和/或其他副产物的形成。在甲基化过程中将苯转化成甲苯需要这样的反应条件,其具有相对于甲苯转化成二甲苯的增加的苛刻度。这会导致甲基化过程中副产物形成的另外的增加,和潜在地还会需要增加的C₆-C₇组分的再循环量。

[0051] 在其中供料中的至少一部分的甲烷转化成甲醇的方面,控制甲苯和苯的相对量可以提供另外的益处。取决于甲烷的相对成本和芳烃形成方法中甲醇生产步骤的相对成本,可以选择芳烃形成条件来提供二甲苯相对于供料中碳的量的净改进的收率。例如,降低了二甲苯产生的芳烃形成条件也会倾向于降低乙苯形成或者使其最小化。苯或者甲苯随后甲基化来形成C₈芳烃也倾向于导致降低或者最小化的乙苯浓度。如果生产甲醇的成本低于芳烃形成的其他供料组分的成本,则增加甲苯和/或苯的甲基化所形成的二甲苯的量会是添加用于C₈芳烃形成的碳,同时使得乙苯浓度减少或者使其最小化的有益方式。

[0052] 芳烃形成方法的实例

[0053] 用于由非芳族烃形成芳烃的合适的转化方法的实例包括氧化性偶联方法;甲烷与共反应物的共转化;烷烃重整来形成合成气,其然后可以直接转化成芳烃或者经由形成中间物例如甲醇或者另外的含氧化合物来转化;C₃₊烷烃的脱氢芳构化;乙烷或者更大的烷烃在金属活化的ZSM-5或者ZSM-11存在下转化成芳烃;甲烷在Mo ZSM-5或者任何碳化钼类型催化剂上的转化;或者其他。

[0054] 间接方法

[0055] 一种间接方法包括将甲烷(和/或其他烷烃)转化成芳烃。例如,烷烃可以重整来形成CO,CO₂,H₂O和H₂(即,合成气),并且该合成气然后可以用于合成各种更大的化合物。在重整过程中所产生的H₂与CO的摩尔比可以取决于重整类型,例如对于蒸汽重整而言较高的H₂与CO的比。该合成气可以通过任何方便的方法来生产,包括常规方法例如甲烷的部分氧化和/或甲烷的蒸汽重整。合适的方法包括美国专利申请公开No.2007/0259972A1,2008/0033218A1和2005/0107481中描述的那些,其每个通过引用以其全文并入本文。所形成的合成气然后可以例如使用费-托类型反应转化成C₂₊烷烃。这样的C₂₊化合物然后可以转化成芳烃,例如使用本文指出的方法中的一种或多种。

[0056] 在其他间接方法中,合成气转化成甲醇和/或二甲醚(DME)。甲醇和/或DME然后在芳烃转化方法中转化成芳烃。例如,合成气转化成甲醇(或者其他醇)可以以非常高的选择性,使用铜、氧化锌和氧化铝的混合物在200°C-400°C的温度和50-500atm的压力来进行。除了Cu/ZnO/Al₂O₃之外,适于甲醇合成的其他催化剂体系还包括Zn/VCr₂O₃,Cu/ZnO,Cu/ZnO/Cr₂O₃,Cu/ThO₂,CoS_x,MoS_x,Co-MoS_x,Ni-S_x,Ni-MoS_x和Ni-Co-MoS_x。

[0057] 用于将甲醇和/或DME转化成芳烃的合适的方法包括MTG(甲醇制汽油)方法。MTG方法公开在专利文献中,包括例如美国专利No.3894103;3894104;3894107;4035430;和4058576。美国专利No.3894102公开了合成气转化成汽油。MTG方法提供了将合成气转化成高品质汽油的简单手段。所用的ZSM-5催化剂在甲醇转化条件下对于汽油是高选择性的,并且不知道是否产生馏分范围燃料,因为期望的馏分的C₁₀₊烯烃前体在甲醇转化条件下通过氢转移迅速转化成重质多甲基芳烃和C₄-C₈异链烷烃。

[0058] 更通常地,甲醇(和/或二甲醚)转化成芳烃可以使用包含分子筛和第8-14族元素,

或者分子筛和来自于周期表相同族的金属组合的物质组合物作为催化剂来进行。所述物质组合物可以任选地进一步包含磷和/或镧和/或周期表第1-2族和/或13-16族的其他元素,其提供了结构稳定性。甲醇和/或烯烃转化成芳烃的许多实例是常规已知的,例如美国专利申请公开2015/0175499所述的方法,其全文通过引用并入本文。

[0059] 用于转化 C_{2+} 或者 C_{3+} 烷烃的合适的催化剂的实例可以是中孔分子筛例如ZSM-5,其包括a)作为负载金属或者处于催化剂骨架中的Zn,和b)作为负载金属的磷二者。所述催化剂可以对应于粘合的或者基本上无粘合剂的催化剂。ZSM-5,ZSM-11或者其他中孔沸石可以包含大约0.1wt%-大约5wt%的Zn和大约0.1wt%-大约5wt%的P。含有 C_1 - C_9 烷烃的供料可以在与上面对于脱氢芳构化所述那些类似的条件下暴露于所述催化剂来将烷烃转化成芳烃。要注意的是对于包括 C_{2+} 烷烃转化和/或含氧化合物转化的方法来说,通常可以大量产生苯和甲苯二者。在这样的方面,所产生的苯和甲苯的相对量会取决于反应条件,以使得能够控制所产生的苯和甲苯的相对量。

[0060] 直接方法

[0061] 用于芳烃形成的合适的直接方法包括重质石脑油的常规催化重整。因为这样的重整倾向于相比于其他形式的芳构化来说具有对于乙苯形成的相对高的选择性,因此下面的方法在本发明的实践中可以具有更大的效用。

[0062] 用于芳烃形成的某些合适的直接方法包括甲烷脱氢环化。虽然甲烷是丰富的,但是甲烷的相对惰性常规限制了它在生产更高价值烃的直接转化方法中的效用。这个困难可以至少部分地使用美国专利8378162所述方法来克服,其全文通过引用并入本文。所公开的方法包括通过非氧化性芳构化方法在升高的温度,例如大于大约 700°C 或者大于大约 800°C 来转化甲烷(和任选的其他烷烃化合物)。这样的方法通常产生了芳烃产物,其主要包含苯,具有很少或者没有产生 C_{7+} 芳烃例如对二甲苯。例如,这样的方法通常表现出(i)苯与甲苯的摩尔比是至少大约8:1,或者至少大约10:1,或者至少大约15:1,或者至少大约20:1;和/或(ii)苯与乙苯的摩尔比是至少大约10:1,或者至少大约15:1,或者至少大约20:1,或者至少大约30:1。任选地,用于甲烷直接转化成芳烃的一部分的天然气供料(或者其他含甲烷的供料)也可以用于甲醇生产,以使得单一供料源可以提供甲醇来用于随后的烷基化阶段,来由甲烷转化所产生的苯来形成对二甲苯。用于甲烷脱氢环化的其他合适的直接方法使用了共反应物。例如,美国专利No.5936135公开了甲烷在 300°C - 600°C 的温度与(i) C_{2-10} 烯烃,和/或(ii) C_{2-10} 链烷烃在双官能五硅环沸石催化剂(具有强的脱氢和酸性位点)存在下反应,来产生芳烃。供料中烯烃和/或高级链烷烃与甲烷和/或乙烷的优选的摩尔比是大约0.2-大约2.0。使用有机含氧化合物作为共反应物公开在美国专利No.7022888。该有机物是通式: $C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m+1}$ 所示的,其中C,H和O分别是碳,氢和氧;n是值为1-4的整数;和m是值为0-4的整数。使用双功能五硅环沸石催化剂(其具有强酸和脱氢功能)在低于 700°C 的温度下将甲烷和含氧化合物转化成 C_{2+} 烃,特别是汽油范围 C_6 - C_{10} 烃和氢。

[0063] 作为甲烷芳构化的替代或补充,用于芳烃形成的某些合适的直接方法包括 C_{2+} 烃的芳构化,例如与甲烷芳构化所需的那些相比,在相对温和的条件下进行的那些。例如,美国专利No.4788364(其关于用于芳烃形成的催化剂和一般反应条件的描述通过引用并入本文)描述了在转化催化剂存在下和任选地进一步在烯烃共供料存在下将 C_{2-10} 烷烃转化成芳烃的方法。该催化剂可以包括分子筛例如ZSM-5,ZSM-11,ZSM-12,ZSM-22和/或ZSM-35。该

催化剂可以进一步包括催化金属例如P, Ga, Sn, Re, Zn, Pt和/或Cu, 其可以通过离子交换, 始润浸渍法或者任何其他方便的方法来引入。所述反应可以在两个区中进行, 并且在第一区中脱氢来形成烯烃和芳烃, 和在第二区中发生低聚和进一步脱氢环化。所述反应是在50-2000kPa的压力, 和537°C-895°C的第一区温度和215°C-535°C的第二区温度下进行的。提升管反应器可以是方便的构造, 用于在所述两个区中提供期望的反应条件, 同时使用与催化两个区中的反应相容的催化剂。将C₃₊非芳族烃例如C₃₊烷烃转化成芳烃可以在与转化甲烷或者C₂烃相比相对不太苛刻的条件下完成, 例如使用脱氢芳构化方法。脱氢芳构化方法的实例描述在美国专利No. 5043502中。简言之, 含烷烃的供料可以在大约350°C-大约650°C, 或者大约400°C-大约550°C的温度, 大约1-大约20大气压, 或者大约2-大约10大气压, 和大约0.2-大约5.0h⁻¹, 或者大约0.5-大约2.0h⁻¹的液体时空速(LHSV)下暴露于所述催化剂。该催化剂可以对应于中孔沸石例如ZSM-5, 其也包含镓组分。在更高的温度条件下, 所述方法也可以允许一些乙烷转化。更通常地, C₂₊烷烃可以基于将含烷烃的供料暴露于中孔分子筛例如ZSM-5或者ZSM-11来转化成芳烃化合物。该中孔分子筛可以是这样的分子筛, 其负载了催化金属和/或掺入了另外的金属组分例如Ga和/或Zn。

[0064] 现在将参考具体芳烃形成方法来描述本发明, 所述方法包括脱氢环化C₂₊非芳族烃, 例如C₂-C₉非芳族烃, 例如C₂-C₉链烷烃, 或者原料气。本发明不限于这些方面, 并且本说明书不意味着排除使用在本发明的更宽范围内的其他芳烃形成方法。在这种形式的脱氢环化中, 供料, 例如包含原料气的供料, 在位于至少一个反应器(其在催化脱氢环化条件下运行)中的催化有效量的至少一种脱氢环化催化剂存在下反应。所述反应将至少一部分的该供料的C₂-C₉非芳族烃转化成芳烃和分子氢。通常, 该脱氢环化催化剂包含≥10wt%的分子筛组分和≥0.005wt%的脱氢组分。当该分子筛组分和脱氢组分共同占小于催化剂的100wt%时, 该催化剂的≥90wt%的其余部分可以包含基质组分, 例如≥99wt%的其余部分。该催化剂通常包含的分子筛组分的量≥20wt%, 基于该催化剂重量, 例如≥25wt%, 例如30wt%-99.9wt%。在某些方面, 该分子筛组分包含铝硅酸盐, 例如≥90wt%的至少一种铝硅酸盐。该铝硅酸盐可以是未取代的铝硅酸盐, 取代的铝硅酸盐或者其组合。

[0065] 该分子筛组分通常包含≥90wt%的规定的分子筛中的一种或多种, 例如≥95wt%。在某些方面, 该分子筛组分包含至少一种沸石分子筛, 例如≥90wt%沸石, 例如≥95wt%, 基于该分子筛组分的重量。虽然该分子筛组分可以基本上由沸石组成或者甚至由沸石组成, 但是在供选择的方面, 该沸石(一种或多种)是与其他(例如非沸石)分子筛组合存在于分子筛组分中。该沸石可以是氢形式的沸石, 例如已经以碱金属形式合成, 但是然后从碱金属形式转化成氢形式的沸石。通常该沸石是具有中孔尺寸和2-12的约束指数(如美国专利No. 4016218中所定义)的沸石。合适的沸石的实例包括ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, 包括其混合物和中间体, 例如ZSM-5/ZSM-11混合物。任选地, 该沸石是这样的沸石, 其包含至少一组延伸穿过分子筛的基本上均匀尺寸的孔, 其中每组孔的横截面尺寸的几何平均值>5Å, 或者>5.3Å, 例如≥5.4Å, 例如≥5.5Å, 或者5Å-7Å, 或者5.4Å-7Å。ZSM-5和/或ZSM-12是合适的, 特别是H-ZSM-5。例如, 该分子筛组分可以包含≥90wt%的(A) ZSM-5和/或(B) ZSM-12, 基于该分子筛组分的重量, 例如≥95wt%的H-ZSM-5。在某些方面, 该分子筛具有相对小的晶体尺寸, 例如小晶体ZSM-5, 这意

味着ZSM-5的晶体尺寸 $\leq 0.05\mu\text{m}$,例如为 $0.02\mu\text{m}$ - $0.05\mu\text{m}$ 。小晶体ZSM-5和测定分子筛晶体尺寸的方法公开在美国专利No.6670517中,其通过引用以其全文并入本文。

[0066] 在其他方面,该分子筛组分包含至少一种MCM-22类的分子筛,例如单独的MCM-22或者其与其他分子筛,例如规定的沸石中的一种或多种的组合。如本文所用的,术语“MCM-22类分子筛”(或者“MCM-22类的材料”或者“MCM-22类材料”或者“MCM-22类沸石”)包括下面中的一种或多种:a)由常见第一度构建块晶胞制成的分子筛,该晶胞具有MWW骨架拓扑结构。(晶胞是原子的空间排列,其如果在三维空间中堆砌,则描述了晶体结构。这样的晶体结构在“Atlas of Zeolite Framework Types”,第五版,2001中进行了讨论,其全部内容通过引用并入本文);b)由常见第二度构建块制成的分子筛,其是这样的MWW骨架拓扑结构晶胞的二维堆砌,形成了一个晶胞厚度,优选一个c-晶胞厚度的单层;c)由常见第二度构建块制成的分子筛,其是一个或大于一个晶胞厚度的层,其中该大于一个晶胞厚度的层是由堆叠、堆积或者结合至少两个具有一个晶胞厚度的单层来制成的。这样的第二度构建块的堆叠可以为规则形式,不规则形式,无规形式或者其任意组合;和d)通过具有MWW骨架拓扑结构的晶胞的任何规则或者无规二维或者三维组合制成的分子筛。

[0067] 该MCM-22类包括具有这样的X-射线衍射图的那些分子筛,该X-射线衍射图包括在 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃的d-间距最大值。用于表征所述材料的X-射线衍射数据是通过常规技术,使用铜的K- α 双线作为入射辐射和装备有闪烁计数器和相连计算机的衍射计作为收集系统来获得的。

[0068] MCM-22类的材料包括MCM-22(描述在美国专利No.4954325中),PSH-3(描述在美国专利No.4439409中),SSZ-25(描述在美国专利No.4826667中),ERB-1(描述在欧洲专利No.0293032中),ITQ-1(描述在美国专利No.6077498中),ITQ-2(描述在国际专利公开No.W097/17290中),MCM-36(描述在美国专利No.5250277中),MCM-49(描述在美国专利No.5236575中),MCM-56(描述在美国专利No.5362697中),及其混合物。相关沸石UZM-8也适于用作分子筛组分。

[0069] 当该分子筛组分包含至少一种铝硅酸盐例如至少一种沸石时,则该铝硅酸盐的二氧化硅:氧化铝之比(基本上与铝硅酸盐的Si:Al₂原子比相同)通常 ≥ 2 ,例如是5-100。该二氧化硅:氧化铝之比意在表示结晶铝硅酸盐的刚性阴离子骨架中的Si:Al₂原子比。换言之,该二氧化硅:氧化铝之比中排除了(i)任何基质或者粘合剂中或者(ii)结晶铝硅酸盐通道内的阳离子或者其他形式的铝。供选择地或者另外,该催化剂可以通过将磷包括在分子筛组分内而产生更大的耐失活性(和增加芳烃收率)。常规方法可以用于加入磷,但是本发明不限于此。当使用时,磷的量通常 $\geq 1\text{wt}\%$,基于该分子筛组分的重量。例如,当该分子筛组分包含铝硅酸盐时,磷:铝原子比可以是0.01-1。当期望较低的催化剂酸度时,可以使用具有较高的二氧化硅:氧化铝之比的沸石,例如44-100,例如50-80,或者55-75。

[0070] 除了分子筛组分之外,该催化剂还包含 $\geq 0.005\text{wt}\%$ 的脱氢组分例如至少一种脱氢金属,基于该催化剂重量。该脱氢组分可以包含选自元素周期表第3-13族的一种或多种中性金属,例如Ga,In,Zn,Cu,Re,Mo,W,La,Fe,Ag,Pt和Pd的一种或多种,和/或这些金属的一种或多种氧化物,硫化物和/或碳化物。例如,该脱氢组分可以是Ga,Zn或者其组合,其任选地负载于包含ZSM-5作为分子筛组分的催化剂上。通常,该催化剂包含 $\geq 0.01\text{wt}\%$ 的脱氢组分,基于该催化剂的重量。本领域技术人员将理解当该脱氢组分包含一种或多种具有较

大催化脱氢活性的金属例如Pt和/或Pd时,需要较少量的脱氢组分,例如0.005wt%-0.1wt%,基于该催化剂的重量,例如0.01wt%-0.6wt%,或者0.01wt%-0.05wt%。当该脱氢组分包含一种或多种具有较小脱氢活性的金属例如Ga, In, Zn, Cu, Re, Mo和W的一种或多种时,需要较大量的脱氢组分,例如0.05wt%-10wt%,基于该催化剂的重量,例如0.1wt%-5wt%,或者0.5wt%-2wt%。

[0071] 除了该分子筛组分和脱氢组分之外,该催化剂可以进一步包含任选的基质组分,例如一种或多种无机粘合剂。基质组分可以例如用于使得催化剂更耐受转化反应所用的温度和其他条件。基质组分的量不是关键的。当存在时,基质组分的量通常是分子筛组分重量的0.01倍到分子筛组分重量的大约0.9倍,例如0.02-0.8。该基质组分可以包括活性材料,例如合成或者天然存在的沸石。供选择地或者另外,该基质组分可以包括粘土和/或氧化物例如氧化铝,二氧化硅,二氧化硅-氧化铝,氧化锆,二氧化钛,氧化镁或者这些和其他氧化物的混合物。该基质组分可以包括天然存在的材料和/或包含二氧化硅和金属氧化物的混合物的凝胶状沉淀物或者凝胶形式的材料。粘土也可以与氧化物类型粘合剂一起被包括,来改变催化剂的机械性能或者帮助它的制造。供选择地或者另外,该基质组分可以包括一种或多种基本上无活性材料。无活性材料适于充当稀释剂来控制转化的量,以使得可以经济和有序地获得产物,而无需使用其他手段来控制反应速率。作为加入或者浸入分子筛组分中的任何磷的替代或补充,该基质组分可以任选地包含磷,例如来降低催化剂酸度。该基质组分是任选的。

[0072] 该催化剂可以是这样的催化剂,其已经进行了一种或多种处理,例如选择性去活化(selectivation)处理来增加生产期望的芳烃化合物例如对二甲苯的选择性。例如,该选择性去活化可以在催化剂引入反应器之前和/或在反应器中原位进行,例如通过将所述催化剂与选择性去活化剂例如至少一种有机硅在液体载体中接触(任选地多次接触),和随后将该催化剂在350-550°C的温度煅烧。这样的选择性去活化方法详细描述在美国专利No. 5633417和5675047中,其通过引用以其全文并入本文。

[0073] 通常,该催化剂的通过氮气物理吸附所测量的表面积是100m²/g-600m²/g,例如200m²/g-500m²/g。当该催化剂包含铝硅酸盐(其包含磷)时,则磷:铝的原子比通常是0.01-0.5。例如,该催化剂可以包含≥10wt%的磷改性的氧化铝,例如≥15wt%,或者10wt%-20wt%。

[0074] 该脱氢环化在规定的脱氢环化催化剂中的至少一种存在下进行,该催化剂通常位于脱氢环化反应区内的至少一个床中。常规的固定床、移动床和/或流化床可以用于该脱氢环化反应区中,但是本发明不限于此。

[0075] 在脱氢环化过程中,至少一部分的该供料在催化脱氢环化条件下暴露于催化有效量的指定的脱氢环化,其有效地将至少一部分的该供料的C₁-C₉非芳族烃转化成芳烃和分子氢。该催化脱氢环化条件可以包括将供料暴露于400°C-800°C的温度,100kPa-2200kPa的压力。通常,该催化脱氢环化条件进一步包括空速(WHSV)≥0.1h⁻¹。更通常,该催化脱氢环化条件包括400°C-750°C,例如400°C-700°C,或者400°C-650°C,或者500°C-625°C的温度,30psia(207kPa)-80psia(522kPa)的压力。空速(WHSV)可以是0.1h⁻¹-20h⁻¹。通常,在与第二催化剂有关的规定的残液中C₂₊烃的空速(WHSV) (“C₂₊WHSV”)是0.1h⁻¹-20h⁻¹,例如0.2h⁻¹-5h⁻¹,或者0.3h⁻¹-1h⁻¹。该C₂₊WHSV是暴露于第二催化剂的C₂₊烃的小时速率(克/小时),基于每

克的该第二催化剂。所述反应通常是吸热的。通常,横跨反应区的平均温度降 $\leq 600^{\circ}\text{C}$,更通常 $20^{\circ}\text{C}-200^{\circ}\text{C}$,例如 $50^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}$ 。

[0076] 已经发现对于脱氢环化催化剂来说有益的是在脱氢环化反应区中在脱氢环化条件下的停留时间 ≤ 90 秒。已经发现这样做显著提高了 C_2+ 烃的转化率,而没有明显降低对于芳烃的选择性,并且没有对于轻质烃化合物例如甲烷的过度的选择性。更特别地,已经发现对于脱氢环化催化剂来说有益的是在反应区中在脱氢环化条件下的停留时间 ≤ 60 秒,例如 ≤ 30 秒,例如 ≤ 10 秒,或者 ≤ 1 秒,或者 ≤ 0.1 秒或者是 0.001 秒- 60 秒。特别是当催化剂存在于移动床和/或流化床中时,对于脱氢环化催化剂来说有益的是在脱氢环化反应区中的停留时间是 0.01 秒- 10 秒,例如 0.1 秒- 10 秒,例如 0.1 秒- 1 秒。在规定的停留时间之后,该脱氢环化催化剂通常至少部分再生和然后返回脱氢环化使用。该再生可以在反应区中进行。供选择地或者另外,该脱氢环化催化剂可以在规定的停留时间之后从反应区除去,在反应区外部至少部分地再生,和然后在再生后返回反应区来继续脱氢环化。

[0077] 用于分离芳烃形成流出物的初始分离方法

[0078] 来自该芳烃形成方法的流出物可以导向第一分离方法来从流出物中分离一种或多种流或者馏分。该初始或者第一分离方法可以包括一个或多个分离阶段,基于流出物内的沸点(蒸馏)差。任选地,对于包括主要部分的 C_6+ 烷烃的供料来说,还可以提供溶剂分离阶段来从 C_6+ 芳烃产物中分离 C_6+ 烷烃。

[0079] 通常,来自该芳烃形成的流出物可以包含芳烃,未反应的供料和任选的另外的非芳族反应产物。流出物中的大部分组分可以基于蒸馏方法来方便地分离。分离过程中形成的流的具体类型可以取决于该芳烃形成方法的性质。

[0080] 在一些方面,来自该芳烃形成方法的流出物可以包含大量(例如大于 $10\text{vol}\%$,或者大于 $20\text{vol}\%$)的 C_6-C_8 芳烃,或者 C_6-C_8 芳烃和 C_9+ 芳烃。在这样的方面中,蒸馏可以允许从该芳烃形成流出物中分离至少 C_6-C_7 芳烃流, C_8 芳烃流,(任选的) C_9+ 芳烃流,任选的未反应的供料流和/或氢流,和任选的一种或多种另外的非芳族反应产物流。取决于该分离方法的性质,该 C_9+ 芳烃流或者另外的产物流可以供选择地对应于该流出物在分离了其他流之后的剩余部分。如前所述,所述的流的芳烃组分(C_6-C_7 ; C_8 ;和 C_9+)对应于流中至少 $50\text{wt}\%$ 的芳烃浓度,或者至少 $75\text{wt}\%$,或者至少 $90\text{wt}\%$ 。 C_8 流(或者至少一部分的 C_8 流)可以被送到随后的分离方法来分离富含对二甲苯的流。 C_6-C_7 流(或者至少一部分的 C_6-C_7 流)可以被送到甲基化方法来将至少一部分的 C_6-C_7 组分转化成 C_8 组分。该 C_9+ 流可以从反应系统中抽出,暴露于脱烷基化方法来产生另外的苯,用于引入到该甲基化阶段中,暴露于烷基转移方法来产生另外的 C_8 芳烃,用于引入二甲苯分离区中,和/或以任何其他方便的方式处理。任选地,一部分未反应的供料可以再循环到该芳烃形成方法。

[0081] 在一些供选择的方面,可以令人期望的是从该芳烃形成流出物中分离 C_6 流和 C_7 流,来允许除去一部分的苯流作为产物。此外或者供选择地,这在生产石脑油沸程燃料或者燃料组分中可以是令人期望的,使得至少一部分的苯可以选择性甲基化来形成甲苯。

[0082] 在其他方面,来自于该芳烃形成方法的流出物的输出物可以包含大量的 C_6-C_7 芳烃,同时具有降低的或者最小化的浓度的 C_8 芳烃和/或 C_9+ 芳烃。在这样的方面,蒸馏可以允许从该芳烃形成流出物中分离至少 C_6 芳烃(即,苯)流, C_7 芳烃流,未反应的供料流和/或氢流,和任选的非芳族反应产物流。在再其他方面,来自该芳烃形成方法的流出物可以包含大

量的C₆芳烃,甲烷(或者其他未反应的供料),和氢,同时具有降低的或者最小化的量的其他芳烃组分。在这样的方面,初始分离阶段可以从该芳烃形成流出物中分离至少C₆芳烃流,未反应的供料流,和/或氢流。

[0083] 芳烃的甲基化

[0084] 在第一分离方法中从该芳烃形成流出物中分离的至少一部分的C₆流,C₇流或者C₆-C₇流可以任选地用作产物流,因为苯和甲苯都是有商业价值的。另一选项可以将该芳烃形成流出物中分离的至少一部分的C₆流,C₇流或者C₆-C₇流用作甲基化方法的供料。甲基化方法可以通过C₆和/或C₇化合物与甲基化剂例如甲醇,二甲醚(DME),溴甲烷和/或氯甲烷反应来形成C₈化合物。甲基化方法通常提供了对于形成二甲苯优于乙苯的高选择性。通过将苯和/或甲苯在有效催化条件下暴露于甲醇来选择性生产对二甲苯的方法的实例描述在美国专利No.8344197中,其通过引用并入本文。此外或者供选择地,甲基化方法可以用于由苯来生产甲苯。

[0085] 温度是苯和/或甲苯与甲基化剂反应中的一个重要参数。因为450°C-700°C的温度有益于改进或者最大化转化率,因此该芳烃供料和甲基化剂供料在供给到甲基化方法之前进行预热,并且该甲基化反应所产生的放出的热通常足以将反应温度保持在期望值。然而,在实践中,对于不同的供料可以预热到的温度存在限制。例如,在苯/甲苯供料的情况下,预热温度受限于预热器的焦化速率(其取决于因素例如热通量、流组成和传热表面冶金学),将通常是大约550°C。在甲基化剂供料的情况下,分解成碳氧化物、氢和甲烷将通常使预热温度限制到大约220°C。

[0086] 通常,甲基化方法中所用条件可以包括450°C-700°C,或者大约550°C-大约650°C的温度;14psig-1000psig(100-7000kPa),或者10psig-200psig(170-1480kPa)的压力;反应器加料中芳烃与甲醇的摩尔比是至少0.2,例如2-20;和供给到反应器(一个或多个)的总烃供料的重量时空速("WHSV")对于芳烃反应物是0.2-1000h⁻¹,或者0.5-500h⁻¹,和对于甲基化剂是0.01-100h⁻¹,基于反应器(一个或多个)中的总催化剂。

[0087] 该甲基化方法可以使用包含甲苯和/或苯的任何芳烃给料。任选地,该芳烃供料可以包含至少90重量%,特别是至少99重量%的苯、甲苯或者其混合物。该甲基化剂供料的组成不是关键的。任选地,可以有益的是使用含有至少90重量%,特别是至少99重量%的甲基化剂的供料。该甲基化方法可以产生这样的甲基化流出物,其的C₈芳烃重量是该芳烃形成流出物中的C₈芳烃重量的至少70%,或者至少90%,或者至少100%,或者至少150%,或者至少200%。

[0088] 用于甲基化的催化剂可以是多孔结晶材料。该多孔结晶材料优选是中孔尺寸的铝硅酸盐沸石。中孔沸石通常定义为孔尺寸是大约5-大约7埃的那些,以使得该沸石吸附分子例如正己烷,3-甲基戊烷,苯和对二甲苯。中孔沸石的另一常用限定包括约束指数测试,其描述在美国专利No.4016218中,其通过引用并入本文。在这种情况下,中孔沸石的约束指数是大约1-12,其是在单独的沸石上在没有引入氧化物改性剂的情况下,并且是在任何蒸汽处理来调节催化剂的扩散性之前测量的。除了中孔尺寸硅酸盐沸石之外,其他中孔酸性金属硅酸盐例如硅铝磷酸盐(SAPO)也可以用于本发明的方法中。

[0089] 合适的中孔沸石具体的实例包括ZSM-5,ZSM-11,ZSM-12,ZSM-22,ZSM-23,ZSM-35和ZSM-48,并且ZSM-5和ZSM-11是特别优选的。在一种实施方案中,本发明方法中所用的沸

石是ZSM-5,其的二氧化硅与氧化铝的摩尔比是至少250,其是在任何处理沸石来调节它的扩散性之前测量的。

[0090] 第二分离区

[0091] 所述甲基化方法产生了流出物,其可以基于沸点或者蒸馏分离来形成一种或多种输出流。在其中发生二甲苯产生(例如对二甲苯产生)的方面,从甲基化流出物中分离的第一输出流可以是未反应的C₆-C₇流(可以包括由于C₆甲基化形成的C₇化合物),其可以至少部分地再循环到甲基化。从该甲基化流出物中分离的第二输出流可以对应于较低沸点流,包括未反应的甲醇和其他C₅-反应产物。从该甲基化流出物中分离的第三输出流可以对应于C₈芳烃流。任选地,该第一输出流、第二输出流或者第三输出流之一可以对应于该甲基化流出物在分离了其他输出流之后的剩余部分。

[0092] 虽然芳烃形成方法和甲基化方法二者都可以产生类似的产物流(例如C₈芳烃流,C₆-C₇产物流等),但是在不同的方面,使用不同的分离方法来分离甲基化流出物和芳烃形成流出物。虽然可以的是该甲基化流出物和芳烃形成流出物可以在各自的C₈芳烃流中具有基本上相同的C₈产物的比,但是更通常,由该芳烃形成方法和甲基化方法所产生的C₈芳烃流将具有不同的组成。这可以包括对二甲苯浓度和乙苯浓度二者的差。可以利用C₈芳烃流之间的对二甲苯的浓度差来提供改进的对二甲苯分离方法。具有较大对二甲苯浓度的流例如导离第二分离器的C₈芳烃流可以保持与具有较小对二甲苯浓度的流隔离。已经发现与用合并的流进行的分离相比,在不同的分离阶段和/或在分离阶段的不同的分离区中加工该隔离的流有益于(i)增加对二甲苯分离效率,(ii)增加对二甲苯收率,和/或(iii)降低二甲苯分离阶段和区的尺寸,能力和/或复杂性。

[0093] 对来自于该芳烃形成方法和甲基化方法的流出物进行不同分离的一个选项可以是使用分隔壁柱分离器。可以使用常规分隔壁柱分离器,例如包括分离体积和共用体积的那些。分隔壁柱分离器中的分离体积是通过壁隔开的,并且选择该壁的高度,以使得具有足够低的沸程的产物可以进入分离器的共用体积中。这可以允许形成多种高沸程产物,同时产生单一低沸程输出物。在运行过程中,两种(或更多种)隔离的流可以各自被引入分隔壁柱分离器的分离的或者不同体积内。在该流出物蒸馏时,所述流的较高沸点部分由于分离壁而保持隔离。该较低沸点部分可以沿分离器柱上行进入共用体积,在其中可以除去一种或多种常见的较低沸点馏分。该分离器中的壁可以提供任何方便的构造,来用于分离或者隔离体积。例如,所述壁可以对应于二等分通常圆形的蒸馏柱的弦(例如直径),或者形成同心的分离体积的壁。

[0094] 此外或者供选择地,在一些方面,基于要分离的流出物流的不同类型,该第一分离方法和第二分离方法的运行可以是不同的。例如,如果C₆芳烃流和C₇芳烃流是在第一分离阶段从该芳烃形成流出物中分离的,则减少或者最小化量的苯将存在于该C₇芳烃流送入甲基化方法中的部分中。这通常产生了来自于甲基化阶段的流出物,其包含的C₇芳烃和C₈芳烃的总量大于大约50wt%,但是包含小于大约25wt%苯。在这种类型的构造中,该第二分离方法可以相当地简化,例如来除去提取物,其包含大于90wt%的该甲基化的流出物的C₇芳烃和大于90wt%的甲基化的流出物中的任何苯。包含基本上全部的该甲基化的流出物的C₈芳烃的残液导离来用于对二甲苯回收。

[0095] 第三分离区(二甲苯分离)

[0096] 通常,蒸馏不是将对二甲苯与其他二甲苯和/或乙苯分离的有效方法。代替地,对二甲苯通常通过其他方便的方法来从C₈芳烃馏分或者流中分离,例如通过选择性吸附或者结晶。可以使用常规二甲苯分离方法,例如移动床和模拟移动床,但是本发明不限于此。可以使用任何方便数量的供料输入和/或产物输出位置,并且4-30个位置是通常的。例如,在二甲苯分离方法(其包括24个输入位置)中,来自于二甲苯异构化的异构化的流出物可以引入第一位置。基于C₈流中的对二甲苯浓度,从该芳烃形成流出物或者甲基化流出物中分离的C₈芳烃流然后可以在任何其他方便的位置引入。

[0097] 美国专利No. 5750820和8529757(其每个通过引用以其全文并入本文)描述了选择性吸附方法,其可以称作模拟移动床。

[0098] 下面的描述基于简化的概念性实例描述了模拟移动床的运行。在这个实例中,区的数量等于同时显示不同的模拟移动床方法所需的最小数量。本领域技术人员将认可,更通常地,任何数量的区可以包括在模拟移动床分离器中。通常,任何方便的数量数量的供料和/或输出位置可以提供给该模拟移动床。在运行过程中,用于模拟移动床的不同的输入流和输出流可以旋转穿过该供料和/或输出位置来模拟具有移动床分离器的效果。

[0099] 在其中可以利用不同对二甲苯浓度的C₈芳烃流或者馏分的方面,该C₈输出流可以作为分别的供料在不同的相对位置引入模拟移动床中。例如,来自于二甲苯异构化方法的流出物可以在常规位置(第一位置)引入模拟移动床中,例如在纯化的对二甲苯从模拟移动床提取出的位置(第二位置)的下游(相对于流体流动)位置。对于来源于该芳烃形成流出物和/或甲基化流出物的C₈流来说,位于该第一和第二位置之间的一个或多个输入位置可以例如基于每个各自的流出物的对二甲苯浓度来选择。这可以任选地允许将从该芳烃形成流出物和/或该甲基化流出物中分离的C₈流在这样的位置引入模拟移动床分离器,其中在输入位置在模拟移动床中经历了分离的流体中的对二甲苯浓度大致对应于该芳烃形成流出物或者甲基化流出物中的对二甲苯浓度。这降低了分离器所需体积或者甚至使其最小化,因为引入具有较高对二甲苯浓度的C₈流可以在模拟移动床中这样的位置引入,其相对接近于提取纯化的对二甲苯的位置。有利地,这样做降低了具有较低对二甲苯纯度的输入流的体积,其否则将需要增加的床体积和/或能量来用于对二甲苯分离。

[0100] 此外或者供选择地,一部分的该芳烃形成流出物和/或甲基化流出物可以用作到模拟移动床的输入管线的冲洗流。因为不同的流在模拟移动床中的进入和离开位置是不断变化的,因此用于模拟移动床的输入和输出管线可以包含不同纯度的流。为了避免较高纯度流与较低纯度流的混合,可以进行输入和输出管线的冲洗。例如,当在从模拟移动床中抽出高纯度对二甲苯产物之前冲洗输出管线时,有益的是首先是具有中间纯度的冲洗流,随后是具有与期望的输出物相当的对二甲苯浓度的冲洗流。芳烃形成流出物和/或甲基化流出物中较高的对二甲苯浓度可以适于在输入和/或输出管线冲洗过程中的用作中间纯度的流。

[0101] 在模拟移动床中,固体吸附剂的塔板(一个或多个)或者床(一个或多个)的移动可以通过使用管道系统来模拟,其允许将流体的流以不同的次数导入和再导入不同分离区的腔室中。在这些流发生变化时,所述固体吸附剂用于吸附方法的不同步骤中,就仿佛该固体移动穿过所述腔室一样。

[0102] 在吸附设备或者系统内的不同区是通过在每个区中进行的吸附方法的具体步骤

来限定的,例如(1)在吸附区中的吸附步骤;(2)在纯化区中的纯化步骤;(3)在解吸区中的解吸步骤。这些术语具有与美国专利No.5750820中这些术语的描述相同的含义。简言之,在吸附区中,输入流体遇到吸附剂材料,并且期望的组分(一种或多种)被固体吸附剂吸附,该固体吸附剂包含了对于期望的吸附来说活性的材料(“活性材料”)。在吸附后,将纯化流供入该活性材料中来从该活性材料中冲洗掉不想要的组分,例如从固体吸附剂内部和其之间的间隙区域中冲洗。这产生了含有不想要的组分的残液流,其可以从纯化区冲洗掉。在固体吸附剂已经经受了纯化流之后,所述管道(一个或多个)中的流可以再次改变来将解吸剂蒸汽(例如高纯度对二甲苯流)引入所述腔室来释放产物。

[0103] 在上面区的每个中,还可以存在多种输入物和/或输出物。例如,在吸附区中,第一输入流可以对应于较低浓度的对二甲苯流。第二输入流也可以引入吸附区内,但是在通常在第一输入流下游(相对于模拟移动床中流体的流动)的位置,例如在这样的位置,此处对二甲苯在吸附区中的液相浓度曲线(参见例如美国专利No.5750820的图1)大致对应于第二输入流中对二甲苯的浓度。

[0104] 图3图示了合适的模拟移动床的实例,包括不同的吸附,解吸和纯化区的位置。图3所示区代表了所述区在特定瞬时的位置。不是将固体吸附剂移动穿过这些不同的区,而是可以改变到模拟移动床的输入物和输出物,以使得所述区相对于固体吸附剂移动,来代替固体吸附剂相对于所述区移动。在图3中,区I对应于吸附区,区II对应于纯化区,区III对应于解吸区,和区IV对应于缓冲区来保持解吸区和吸附区之间的分离。要注意的是图3还显示了子区IIA, IIB和IIIA。这些另外的子区代表了另外的供料进入和/或输出物离开位置。在不同的方面,可以使用任何方便数量的另外的输入和/或输出位置,来允许另外的输入流,另外的冲洗流或者来自于模拟移动床的另外的输出流。

[0105] 在图3中,腔室500是通过供料流体连通管道401(对应于吸附区I的输入物),解吸剂流体连通管道403,冲洗流体连通管道407,和第二冲洗流体连通管道409来供料的。提取流体连通管道405(对应于期望的高纯度对二甲苯产物),冲洗流体连通管道411和残液流体连通管道413(对应于贫含对二甲苯的输出流)从腔室500引出。管道401中的输入流可以对应于例如对二甲苯异构化阶段的输出物。通过管道407和409引入的冲洗流可以对应于这样的输入流,其具有相对于管道401中的输入流的对二甲苯浓度和管道405中的提取流的对二甲苯浓度的中间对二甲苯浓度。这些冲洗流可以迫使不想要的组分离开所述床和管线,以使得具有增加的对二甲苯浓度的流可以随后从所述床中提取。由芳烃形成和/或甲基化所产生的较高浓度的对二甲苯流可以在此引入,或者它们可以在模拟移动床内的再其他位置引入,基于所述流相对于模拟移动床内的浓度曲线的浓度。冲洗输出流411对应于相对于管道401中的输入流和管道405中的提取流的浓度的中间浓度输出流。

[0106] 二甲苯异构化

[0107] 通常在化学或石化设备中可见的通常的二甲苯流还包含乙苯。在高温(例如400℃)在气相运行的常规异构化技术将二甲苯异构化和将乙苯脱烷基成为苯。除了二甲苯异构化之外,其他气相异构化技术还将乙苯转化成二甲苯。还存在液相异构化技术。

[0108] 对于本文所述的方法,气相异构化和液相异构化二者均适于异构化来自对二甲苯分离方法的贫含对二甲苯的流。对于非石脑油重整和/或热解的芳烃形成方法来说,从该芳烃形成方法分离的C₈芳烃流可以具有降低的乙苯浓度。在一些方面,从芳烃形成流出物和/

或甲基化流出物分离的C₈芳烃流中减少的乙苯量可以允许在气相异构化过程中降低的苛刻度。在一些方面,从芳烃形成流出物和/或甲基化流出物分离的C₈芳烃流中减少的乙苯量可以允许将液相异构化用于来自对二甲苯分离阶段的贫含对二甲苯的流的一些或者全部的异构化。

[0109] 美国专利No.8697929描述了液相异构化系统的实例,其全文通过引用并入本文。简言之,二甲苯的液相异构化可以在小于295°C的温度和足以将二甲苯保持在液相的压力下进行。在某些方面,该异构化利用了包含沸石的催化剂,优选选自ZSM-5和MCM-49的至少一种。在实施方案中,该方法利用了包含ZSM-5以及粘合剂的催化剂,或者该ZSM-5可以基本上没有粘合剂。任选地,该催化剂可以通过下面的特性中的一种或多种来表征:ZSM-5为质子形式(HZSM-5);ZSM-5的晶体尺寸小于0.1微米;ZSM-5的中孔表面积(MSA)大于45m²/g;ZSM-5的沸石表面积(ZSA)与中孔表面积(MSA)之比小于9;二氧化硅与氧化铝的重量比是20-50。

[0110] 所述异构化通常产生了非常低水平的副产物,例如小于1wt%或者优选小于0.5wt%的副产物,所述副产物选自非芳族化合物,苯和C₉₊芳烃及其混合物。

[0111] 通常,液相异构化包括将包含C₈芳烃的供料流与适于异构化的催化剂在低于295°C,优选低于280°C的温度,和在足以将反应物保持在液相的压力下接触。本领域技术人员将能够确定本发明可以实践的其他运行特性,例如较低的温度。下限可以是例如高于180°C或者190°C或者200°C,或者210°C等。流速可以由掌握本公开内容的本领域技术人员进行选择,但是可以有利地在1-100重量时空速(WHSV),优选1-20WHSV和更优选1-10WHSV范围内选择。

[0112] 实施例-综合使用来源于天然气或原料气的甲醇

[0113] 在一些方面,含甲烷的供料可以至少部分地转化成甲醇,例如通过形成合成气中间物或者通过部分氧化。在这样的方面,由该含甲烷的供料所产生的甲醇可以用作该芳烃形成方法的供料或者共供料,用作甲基化方法的输入物或者其组合。这可以允许在选择芳烃形成方法的条件中具有灵活性。例如,该芳烃形成方法条件可以选择为相对于其他类型的芳烃具有对于乙苯形成低的选择性。这可以降低来自于该芳烃形成方法的总芳烃的收率,但是再循环回路可以用于使得芳烃的净收率增加,同时保持对乙苯相对于其他芳烃低的选择性。该芳烃形成方法所产生的苯和C₇芳烃然后可以使用来源于用于芳烃形成的相同甲烷/甲醇源的甲醇来甲基化。

[0114] 虽然已经参考某些方面描述了本发明,但是应当理解本发明不限于所公开的细节,并且扩展到处于权利要求书范围内的全部等价物。除非另有规定,否则全部百分比,份数,比等是按重量计的。除非另有规定,否则对化合物或者组分的提及包括所述化合物或者组分本身以及与其他元素,化合物或者组分组合,例如化合物的混合物。此外,当量、浓度或者其他值或者参数是作为优选上限值和优选下限值的列表给出时,这被理解为明确公开了由任何一对优选的上限值和优选的下限值所形成的任何范围,不管是否单独公开了该范围。对于其中这样的并入被允许的所有辖区而言,全部专利,测试程序和本文引用的其他文件,包括优先权文件,通过引用完全并入本文,只要这样的公开内容是不矛盾的。

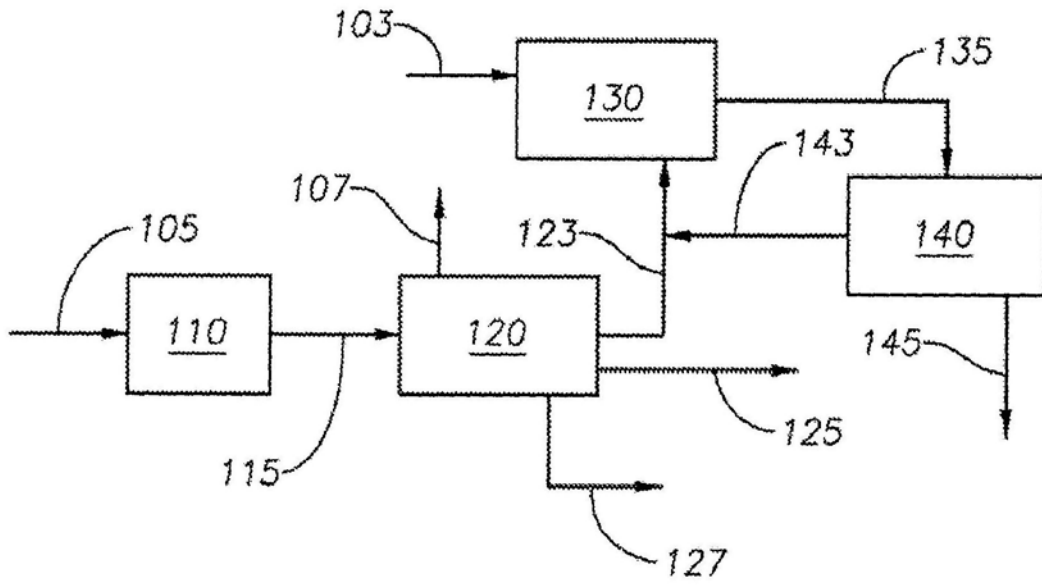


图1

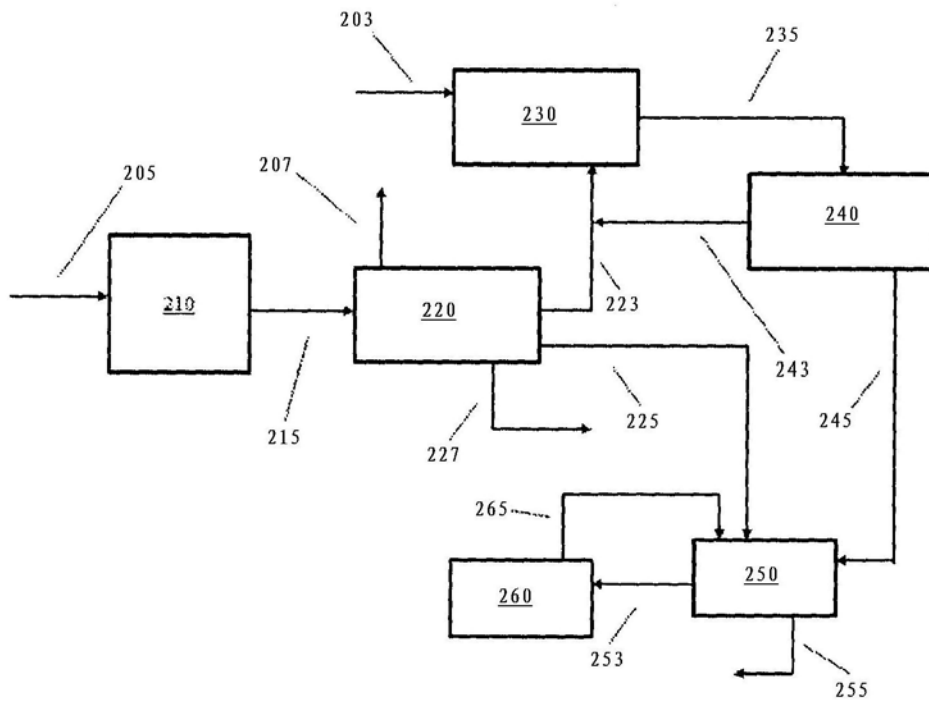


图2

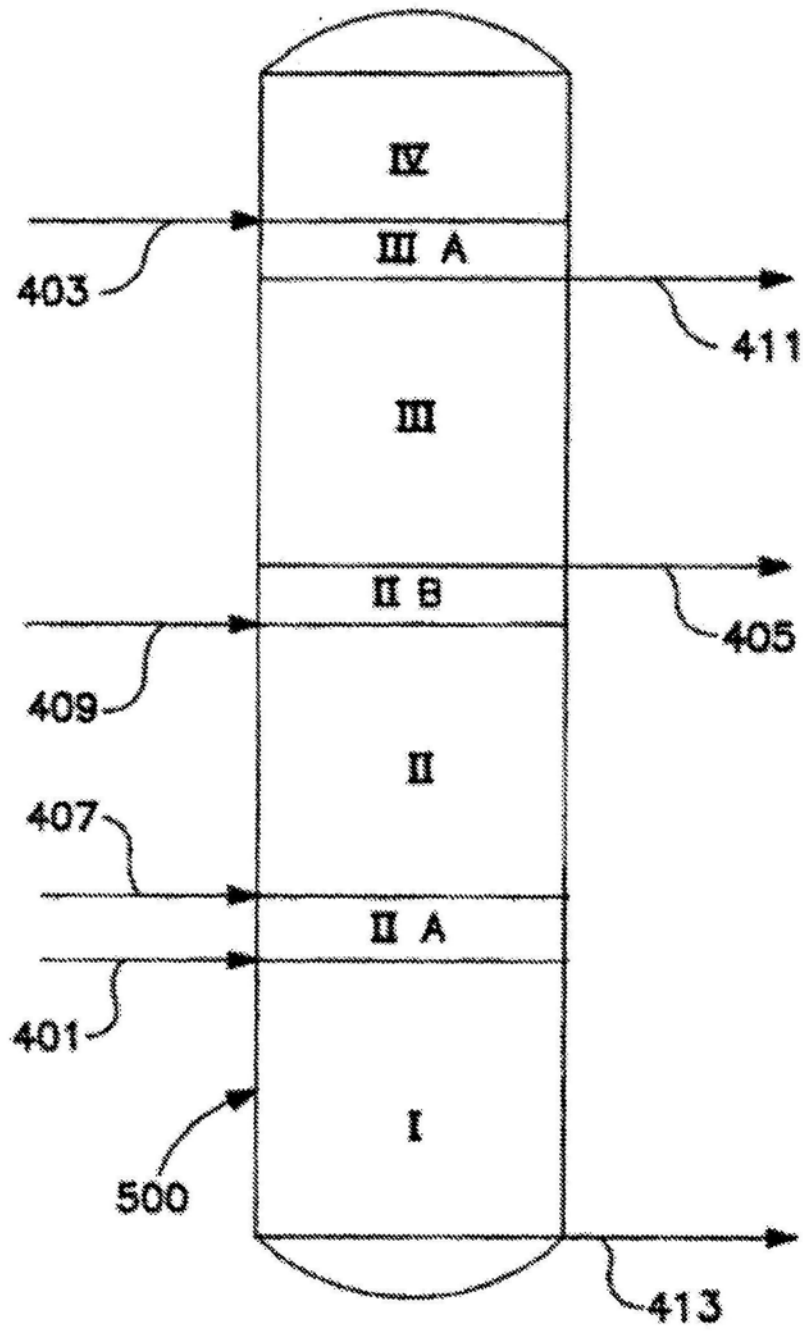


图3