(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日:
2003年5月1日(01.05.2003)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 03/035589 A1

(51) 国际分类号[7]: C07C 15/08, 6/12

(21) 国际申请号: PCT/CN02/00732

(22) 国际申请日: 2002年10月18日(18.10.2002)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
01131953.4 2001年10月22日(22.10.2001) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院(SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY SINOPEC) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路1658号, Shanghai 201208 (CN)。

(72) 发明人: 谢在库(XIE, Zaiku); 杨卫胜(YANG, Weisheng); 孔德金(KONG, Dejin); 朱冬茂(ZHU, Dongmao); 中国上海市浦东新区浦东北路1658号, Shanghai 201208 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司(CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港湾仔港湾道23号鹰君中心22字楼,Wanchai, Hong Kong Special Administrative Region (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

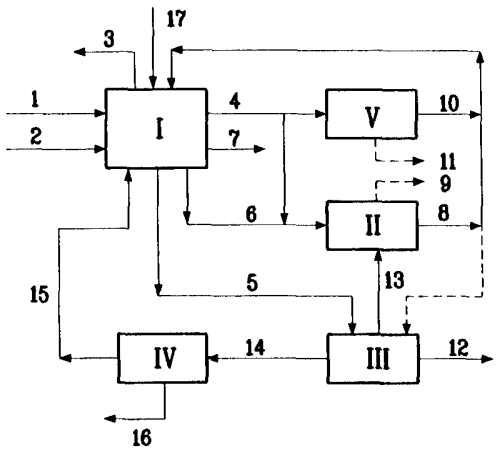
(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号，请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的"代码及缩写符号简要说明"。

(54) Title: THE SELECTIVE DISMUTATION PROCESS OF TOLUENE AND THE DISMUT5ATION AND TRANSALKYLATION PROCESS OF TOLUENE AND AROMATIC HYDROCARBONS OF C9 AND C9+

(54) 发明名称: 甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法



(57) Abstract: The invention relates to a selective dismutation process of toluene and to a dismutation and transalkylation process of toluene and aromatic hydrocarbons of C9 and 9C+, which solve the problems in the prior art, such as large circulation in aromatics disposal, high energy consumption and critical requirement of raw materials, etc. In this invention, toluene is selectively dismutated to produce the mixed xylene with high concentration of p-xylene, toluene and aromatic hydrocarbons of C9 and C9+ are dismutated and transalkylated to obtain benzene and mixed xylene in thermodynamic equilibrium, by which the problems mentioned above can be overcame. These processes can be carried out in commercial scale.

WO 03/035589 A1

[见续页]

(57) 摘要

本发明涉及甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，主要解决以往技术中存在芳烃处理循环量大，能耗高或反应原料要求苛刻等问题。本发明通过采用甲苯选择性歧化工艺生产含高浓度对二甲苯的混合二甲苯，然后碳九及其以上芳烃和甲苯进行歧化与烷基转移反应生产苯和处于热力学平衡的混合二甲苯的技术方案，较好地解决了该问题，可用于工业生产中。

甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法

技术领域

本发明涉及甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，特别是关于甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃(C_9^+A)的歧化与芳烃烷基转移反应，然后再通过碳八芳烃(C_8A)异构化技术和对二甲苯分离技术，生产对二甲苯(PX)的方法。

背景技术

对二甲苯是石化工业主要的基本有机原料之一，在化纤、合成树脂、农药、医药、塑料等众多化工生产领域有着广泛的用途。传统的对二甲苯生产方法如图 1 所示，石脑油催化重整生成的热力学平衡的含乙苯的二甲苯即碳八芳烃(C_8A)中通过多级深冷结晶分离或分子筛模拟移动床吸附分离(简称吸附分离)技术，将对二甲苯从沸点与之相近的异构体混合物中分离出来。而对于邻位和间位的二甲苯的处理，往往采取 C_8A 异构化(简称异构化)技术，使之异构化为对二甲苯。为了增产对二甲苯，利用甲苯歧化或甲苯与碳九及其以上芳烃(C_9^+A)歧化与烷基转移反应生成苯和 C_8A，从而增产 C_8A 是有效的增产对二甲苯的工艺路线。

迄今为止，世界上比较典型的、也比较成熟的与甲苯歧化相关的工艺有六十年代末工业化的 UOP 公司的 Tatoray 传统甲苯歧化工艺、八十年代末推出的 Mobil 的 MTDP 及近年来推出的上海石油化工研究院 S-TDT 工艺和 Mobil 公司的重芳烃烷基转移工艺 TransPlus。甲苯选择性歧化是生产对二甲苯的一个新途径。由于甲苯在经改性的 ZSM-5 催化剂上进行选择性歧化生成苯和高对二甲苯浓度的 C_8A，因此大大降低了对二甲苯的分离难度。近年来，随着催化剂性能的不断提高，该工艺取得了长足的进展。其典型工艺有八十年代后期工业化的 Mobil 甲苯选择性歧化工艺 MSTDP 和九十年代后期推出的 UOP 甲苯选择性歧化工艺 pX-Plus。

已工业化的甲苯选择性歧化工艺－MSTDP，以经过处理的ZSM-5型中孔分子筛为催化剂处理甲苯原料，可得到高对二甲苯浓度（85～90%，重量百分比，除注明外以下相同）的C_8A和硝化级的苯。尚未见工业应用报道的pX-Plus工艺，其主要工艺指标为甲苯转化率30%条件下，二甲苯中pX的选择性达到90%，苯与pX的摩尔比为1.37。

然而，在这类甲苯选择性歧化的工艺中，在具有高对位选择性的同时伴随着对原料选择的苛刻性。此类工艺只能以甲苯为原料，而C_9^+A在此工艺中是没有用途的，至少不能被直接利用。这是选择性歧化工艺致命的缺点。

典型的Tatoray工艺的反应器进料是以甲苯和碳九芳烃(C_9A)为反应原料。由Tatoray工艺生成的二甲苯是处于热力学平衡组成的异构体混合物，最有工业应用价值的对二甲苯含量一般只有24%左右。相对于甲苯选择性歧化能得到90%左右的对二甲苯浓度的混合二甲苯这一点而言，无疑Tatoray工艺处于明显的劣势，但是，Tatoray工艺相对于甲苯选择性歧化工艺的一个很大的优势就是Tatoray工艺可以把C_9A转化为苯和二甲苯。

以Tatoray工艺为基础的文献有USP4341914、中国专利98110859.8、USP2795629、USP3551510、中国专利97106719.8等。具有代表性的USP4341914提出的工艺流程为将重整产物进行芳烃分馏，得到的甲苯和C_9A进入Tatoray工艺单元进行歧化与烷基转移反应，反应生成物经分离后甲苯和C_9A以及部分碳十($C_{10}A$)循环，苯作为产品采出，碳八芳烃以及从异构化单元来的碳八芳烃一起进入pX分离装置分离出高纯度的对二甲苯产品，其它的碳八芳烃异构体到异构化单元进行二甲苯异构化反应重新得到处于热力学平衡的混合二甲苯。

以选择性歧化工艺为基础的芳烃联合装置具有代表性的是PX-Plus工艺，它与传统的芳烃联合装置的最大的区别在于用PX-Plus工艺代替Tatoray工艺，原本作为原料的C_9^+A，作为副产排出。

总结以上各工艺不难看出：传统的芳烃生产工艺应用歧化与烷基转移工艺来达到增产二甲苯的目的，但是由于其生成的混合二甲苯是处于热力学平衡的二甲苯异构体，对二甲苯的浓度较低，其它二甲苯异构体只能通过异构化来达到转化为对二甲苯的目的，这样就造成二甲苯循环量较大，即造成异构化单元、PX 分馏单元以及芳烃分馏单元中的二甲苯分离塔等的处理量大，能耗较高。应用选择性歧化工艺技术的芳烃生产工艺，虽然得到了高浓度对二甲苯的混合二甲苯，使异构化等单元的处理量大大下降，但是由于该工艺不能处理 C_9^+A，造成了 C_9^+A 原料资源的浪费，使目的产品对二甲苯的产量也有较大幅度的下降。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服以往文献中存在的生产对二甲苯时，混合二甲苯中对二甲苯浓度较低，能耗较高或对反应原料要求苛刻的缺点，提供一种新的甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化和烷基转移方法。该方法具有能综合利用选择性歧化工艺和传统歧化与烷基转移工艺的优点，使原料要求不受限制，同时提高混合二甲苯中对二甲苯的浓度，可较大幅度地降低对二甲苯分离装置、异构化装置和芳烃分馏装置的规模，从而降低整个装置的能耗；另外，能提高整个装置的处理能力和目的产品对二甲苯和苯的产量。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：一种用甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，包括以下步骤：

a) 来自重整单元的富含芳烃的脱戊烷油经过脱庚烷塔、抽提单元分离后，分离出苯、甲苯物流和碳八及其以上芳烃进入芳烃分馏单元；

b) 来自芳烃分馏单元的一部分甲苯进入甲苯选择性歧化工艺单元进行甲苯选择性歧化反应，反应后生成富含对二甲苯的碳八芳烃和苯物流；将该物流送往芳烃分馏单元进行芳烃分离或在本单元内进行芳烃分离，将分离得到的混合二甲苯送入对二甲苯

分离单元；

c) 来自芳烃分馏单元的另一部分甲苯和碳九及其以上芳烃进入甲苯歧化与烷基转移工艺单元，在临氢条件下进行甲苯歧化与烷基转移反应生成混合二甲苯和苯物流，将该物流送往芳烃分馏单元进行芳烃分离或在本单元内进行芳烃分离，将分离出的混合二甲苯送入对二甲苯分离单元。

在上述技术方案中，甲苯选择性歧化工艺单元反应区的操作条件如下：压力为 1～4Mpa，反应温度为 300～480℃，氢烃摩尔比为 0.5～10，液体重量空速为 0.8～8 小时$^{-1}$；甲苯选择性歧化工艺单元所用的催化剂所用的催化剂为 ZSM 型分子筛催化剂优选方案为 ZSM-5 型分子筛催化剂；ZSM-5 型分子筛硅铝摩尔比 SiO_2/Al_2O_3 为 15～100，优选方案为 ZSM-5 型分子筛含有选自铂、钼或镁中的至少一种金属或其氧化物，其用量以重量百分比计为 0.005～5%，选自铂、钼或镁中的至少一种金属或其氧化物，其用量优选范围以重量百分比计为 0.01～1%。歧化与烷基转移工艺单元反应区的操作条件如下：反应压力为 1～5Mpa，反应温度为 250～480℃，氢烃摩尔比为 0.5～10，液体重量空速为 0.8～8 小时$^{-1}$，原料中以重量百分比计，碳九芳烃含量为 5～60%；歧化与烷基转移工艺单元所用的催化剂为选自 β-沸石、丝光沸石或 MCM-22 中的至少一种分子筛，其优选方案为选自 β-沸石或/和丝光沸石，其硅铝摩尔比 SiO_2/Al_2O_3 为 10～100，其硅铝摩尔比 SiO_2/Al_2O_3 优选范围为 15～50；催化剂的优选方案为催化剂中含铋的金属或其氧化物，其用量以重量百分比计为 0.005～5% 其用量优选范围为以重量百分比计为 0.05～2%。对二甲苯分离单元可采用吸附分离或冷冻结晶分离对二甲苯。来自芳烃分馏单元的甲苯优选方案为芳烃分馏单元分离出的甲苯或芳烃分馏单元分离出的甲苯和外来甲苯。进入甲苯选择性歧化单元的甲苯量优选范围为甲苯总量的 5～95%，更优选范围为 20～80%。甲苯选择性歧化单元的反应生成物在本单元内进行芳烃分离，得到富含对二甲苯的碳八芳烃采用冷冻结晶分离方法分离，回收部分对二

甲苯产品，分离后的残液与芳烃分馏单元分离出的混合二甲苯物流混合，一起进入吸附分离单元生产对二甲苯产品。歧化与烷基转移工艺单元中的原料甲苯与碳九及其以上芳烃的重量比为为80/20～40/60。

本发明中，在甲苯歧化与烷基转移单元，在临氢条件下，催化剂具有将甲苯和碳九及其以上芳烃通过歧化与烷基转移反应生成二甲苯和苯的功能，由于原料中甲苯比率的减少，碳九芳烃比率的增加，有利于甲苯与碳九芳烃烷基转移反应的进行，从而生成了更多的碳八芳烃；而在甲苯选择性歧化单元，发生甲苯选择性歧化反应，高选择性地转变为对二甲苯。这样的工艺路线，既能把 C_9 及其以上芳烃转化成二甲苯，消除了原料的苛刻要求，同时又能把甲苯通过选择性歧化转化为含高浓度对二甲苯的混合二甲苯，进而提高了进入 PX 分离单元的混合二甲苯原料中对二甲苯的浓度，降低了 PX 分离的难度，同时也降低了异构化等单元的规模，从而降低了整个芳烃装置的能耗。另外，本发明非常适用于现行的芳烃联合装置的扩能改造，改造的方法非常简单：保持异构化、对二甲苯分离以及芳烃分馏单元不动，新建一套选择性歧化单元，就能通过提高重整单元处理规模或外购适量甲苯的途径来增产对二甲苯和苯，同时能耗显著降低，取得了较好的技术效果。

附图说明

图 1 为传统芳烃生产联合装置工艺流程图。

图 2 为本发明用于生产对二甲苯的甲苯选择性歧化和甲苯歧化与烷基转移工艺流程。

图 1 或图 2 中 I 为芳烃分馏单元，内有苯分离塔、甲苯分离塔和二甲苯分离塔，重芳烃分离塔根据具体情况可设也可不设；II 为甲苯歧化与烷基转移工艺单元，III 为 PX 分离单元；IV 为异构化工艺单元；V 为甲苯选择性歧化工艺单元，其中 II 单元和 V 单元这两个单元可根据具体情况是否设立自己单元独立的芳烃分离装置。1 为苯和甲苯的混合物流，2 为从脱庚烷塔塔釜抽

出的碳八及以上芳烃的物流，3 为从苯塔塔顶拔出的高纯度产品苯，4 为从甲苯塔塔顶拔出的甲苯，5 为从二甲苯塔塔顶抽出的碳八芳烃， 6 为芳烃分馏单元 I 中的重芳烃塔塔顶抽出的 C_9A 和部分 $C_{10}A$， 7 为重芳烃塔塔釜抽出的碳十及其以上芳烃(C_{10}^+A)，8 为歧化与烷基转移单元稳定塔塔釜抽出的釜液，9 为产品苯，10 为选择性歧化单元稳定塔塔釜抽出的釜液，11 为产品苯，12 为高纯度的产品对二甲苯，13 为 PX 分离单元分离出来的少量甲苯，14 为分离出 PX 后的混合二甲苯，15 为异构化单元脱庚烷塔塔釜排出的 C_8^+A(碳八及其以上芳烃)物流，16 为异构化单元 IV 中脱庚烷塔塔顶拔出的含有苯和甲苯的物流，17 为外来甲苯。

传统芳烃生产联合装置的工艺流程如图 1 所示。来自芳烃抽提单元的苯和甲苯物流 1 和催化重整单元脱庚烷塔塔底馏分 C_8^+A 物流 2，这两股原料分别进入芳烃分馏单元 I，分离出的苯物流 3 和 C_{10}^+A 物流 7 作为产品送出，甲苯物流 4 和 C_9^+A 物流 6 作为甲苯歧化与烷基转移单元 II 的原料，混合二甲苯物流 5 去二甲苯分离单元 III；甲苯歧化与烷基转移单元 II 可根据具体情况决定是否设立芳烃分离装置。当设立芳烃分离装置时，选择性歧化单元采出硝化级的苯产品 9，C_8A 物流 8 进入 PX 分离单元进行 pX 分离；而当甲苯歧化单元不设芳烃分馏单元时，汽提塔塔釜采出液 8 则直接进入芳烃分馏单元进行分离;对二甲苯分离单元 III 分离出目的产品对二甲苯 12，少量的甲苯 13 返回甲苯歧化单元 II，其它混合二甲苯 14 进入二甲苯异构化单元 IV 进行异构化反应；异构化单元脱庚烷塔塔釜排出的 C_8^+A 物流 15 送往芳烃分馏单元，脱庚烷塔塔顶拔出的含有苯和甲苯的物流 16 送往芳烃抽提单元。

本发明的芳烃生产联合装置工艺流程如图 2 所示。与传统工艺的改进之处在于本发明工艺在传统工艺的基础上增加了一套甲苯选择性歧化单元，对一些工艺流向作了相应的改变。图 2 与图 1 相同的地方不再叙述，下面仅就不同之处作详细说明。本发明工艺中把原来全部作为甲苯歧化与烷基转移单元原料的甲苯 4 分

为两股，一股还是作为甲苯歧化的原料，剩下的甲苯作为甲苯选择性歧化单元 V 的原料，甲苯选择性歧化单元可根据具体情况决定是否设立芳烃分离装置。当设立芳烃分离装置时，甲苯选择性歧化单元采出硝化级的苯产品 11，未反应的甲苯循环，富含对二甲苯的 C_8A 物流 10 进入冷冻结晶分离单元进行 pX 分离；而当选择性歧化单元不设芳烃分馏单元时，汽提塔塔釜采出液 10 则直接进入芳烃分馏单元进行分离，同时也没有苯物流 11 的采出。

以下通过实施例对本发明作进一步的阐述。外来甲苯 17 作为另一股原料进入芳烃分馏单元 I。

具体实施方式

【实施例 1】

以典型的芳烃联合装置中重整单元送出的芳烃物流中 C_6A～C_{10}^+烃各物质的组成为基础数据，考察本发明生产 pX 的能力和能耗情况。

表 1 是典型的重整装置送出芳烃的组成分布及本实施例所采用的各组分的流量。

表 1. 重整产物芳烃组成及流量

组分	Ben	Tol	C_8A	C_9A	C_{10}^+烃	Σ
组成，%	11.65	43.09	31.45	11.51	2.30	100
流率，千克/小时	10000	37000	27000	9882	1976	85858

按照表 1 所示的原料，采用前述的本专利技术（选择性歧化单元中包括芳烃分馏装置）生产对二甲苯，并使甲苯流股 4 中的 75%的量进入甲苯选择性歧化单元，其余的 25％进入甲苯歧化与烷基转移单元，甲苯与碳九芳烃的重量比率为 60/40。甲苯选择性歧化单元所用的催化剂为硅铝摩尔比 SiO_2/Al_2O_3 为 50 的 ZSM-5 分子筛，分子筛上负载了重量百分比为 0.1％的铂，反应工艺条件为：反应压力为 1.5Mpa，反应温度为 420℃，氢烃摩尔比为 3，液体重量空速为 4 小时$^{-1}$。甲苯歧化与烷基转移工艺单元所用的催化剂为硅铝摩尔比 SiO_2/Al_2O_3 为 30 的丝光沸石分子筛，分子筛上负载了重量百分比为 0.8％的铋，反应工艺条件为：反应压

力为 3.0Mpa，反应温度为 360℃，氢烃摩尔比为 6，液体重量空速为 1.5 小时$^{-1}$。在上述情况下，选择性歧化单元、歧化与烷基转移单元和异构化单元的物料进料和采出情况见表 2，芳烃联合装置各个单元的处理规模见表 3，产品对二甲苯和苯的产量见表 4。

表 2. 实施例 1 工艺物料表

组分		选择性歧化单元	歧化与烷基转移单元	异构化单元	吸附分离单元	二甲苯塔
单元进料，千克/小时	Ben	11	3			0
	Tol	86823	27698	125	125	125
	C_8A	84	238	161555	214447	214661
	C_9A	/	18909	41	41	18979
	C_{10}^+A	/	657			3632
	Σ	86918	47505	161722	214613	237398
单元出料，千克/小时	Ben	12006	3866	2061	0	0
	Tol	59799	16818	1043	125	125
	C_8A	12195	15704	155915	214447	214661
	C_9A	703	7540	825	41	18979
	C_{10}^+A	20	1458			3632
	Σ	84723	45386	159844	214613	237398

其中 Ben 为苯，Tol 为甲苯，C_8A 为碳八芳烃，C_9A 为碳九芳烃，C_{10}^+A 为碳十及其以上芳烃。

表 3. 实施例 1 各单元处理规模表

单元名称	歧化与烷基转移单元	异构化单元	吸附分离单元	苯甲苯分馏单元	二甲苯分馏单元
规模，千克/小时	47505	161722	210658	96240	233214

表 4. 实施例 1 产品产量及纯度表

产品	对二甲苯	苯
产量，千克/小时	48936	27933
纯度，%	99.8	99.94

结果表明，运用本发明技术，装置能耗为 575 千卡/吨(对二甲苯+苯)，相对于对比例的 702 千卡/吨(对二甲苯+苯)，能耗降低了 18%。进入吸附分离单元的混合二甲苯原料中对二甲苯的浓度为 23.0%，而对比例中对二甲苯的浓度只有 19.2%，也就是说，对二甲苯的浓度提高了近 20%。

【实施例 2】

仍采用实施例 1 的工艺流程、工艺条件和催化剂，以表 1 所示的原料组成为基准，提高 22%的原料处理量，原料的组成和流率如表 5 所示。以此为基础重新考察本发明工艺生产 pX 的能力。具体的选择性歧化单元、歧化与烷基转移单元和异构化单元的物料进料和采出情况见表 6，芳烃联合装置各个单元的处理规模见表 7，产品对二甲苯和苯的产量见表 8。

表 5. 重整产物芳烃组成及流量

组分	Ben	Tol	C_8A	C_9A	C_{10}^+烃	Σ
组成，%	11.65	43.09	31.45	11.51	2.30	100
流率，千克/小时	12200	45140	32940	12056	2410	104746

表 6. 实施例 2 工艺物料表

组分		选择性歧化单元	歧化与烷基转移单元	异构化单元	吸附分离单元	二甲苯塔
单元进料，千克/小时	Ben	13	4	0		0
	Tol	105875	33847	153	125	125
	C_8A	102	295	201195	214447	214661
	C_9A	/	23106	50	41	18979
	C_{10}^+A	/	3819			3632
	Σ	105991	61071	201397	214613	237398
单元出料，千克/小时	Ben	14641	5323	2566	0	0
	Tol	72921	20535	1296	125	125
	C_8A	14871	20126	194172	214447	214661
	C_9A	857	9217	1026	41	18979
	C_{10}^+A	24	2017			3632
	Σ	103314	57218	199060	214613	237398

表 7. 实施例 2 各单元处理规模表

单元名称	歧化与烷基转移单元	异构化单元	吸附分离单元	苯甲苯分馏单元	二甲苯分馏单元
规模,千克/小时	61071	201397	261926	118380	289723

表 8. 实施例 2 产品产量及纯度表

产品	对二甲苯	苯
产量,千克/小时	60528	34731
纯度,%	99.8	99.94

与对比例 1 比较，实施例 2 增加了 22%的装置处理量，对二甲苯产量增加了 18.4%，苯产量增加了 30.8%，而各单元的处理规模，除了对比例中未设的选择性歧化单元，其它各单元的处理规模并未增大，处理规模最接近的是吸附分离单元，也仅为对比例吸附单元处理规模的 99.8%。因此，应用本专利技术生产对二甲苯，能提高装置的处理能力，增加产品对二甲苯和苯的产量。

【实施例 3】

仍采用实施例 1 的工艺流程、工艺条件和催化剂，以表 1 所示的原料组成为基准，并外购 53000 千克/小时的甲苯进入选择性歧化单元，重新考察本专利技术生产 pX 的能力。具体的选择性歧化单元、歧化与烷基转移单元和异构化单元的进料和采出情况见表 9，芳烃联合装置各个单元的处理规模见表 10，产品对二甲苯和苯的产量见表 11。

表 9. 实施例 3 工艺物料表

组分		选择性歧化单元	歧化与烷基转移单元	异构化单元	吸附分离单元	二甲苯塔
单元进料，千克/小时	Ben	22	3	0		0
	Tol	256328	31722	245	125	125
	C_8A	201	288	183099	214447	214661
	C_9A	/	21647	41	41	18979
	C_{10}^+A	/	688			3632
	Σ	256551	54349	183386	214613	237398
单元出料，千克/小时	Ben	34969	4392	2277	0	0
	Tol	177790	19261	1270	125	125
	C_8A	35437	17858	176776	214447	214661
	C_9A	2046	8839	922	41	18979
	C_{10}^+A	57	1578			3632
	Σ	250299	51928	181245	214613	237398

表 10. 实施例 3 各单元处理规模表

单元名称	歧化与烷基转移单元	异构化单元	吸附分离单元	苯甲苯分馏单元	二甲苯分馏单元
规模，千克/小时	54349	183386	256880	103347	282395

表 11. 实施例 3 产品产量及纯度表

产品	对二甲苯	苯
产量，千克/小时	73494	51638
纯度，%	99.8	99.94

结果表明，在该实施例情况下，对二甲苯产量增加了 45%，苯产量增加了 197%；而各单元的处理规模，除了对比例中未设的选择性歧化单元，其它各单元的处理规模并未增大，处理规模最接近的是吸附分离单元，也仅为对比例吸附单元处理规模的 99%。因此，应用本专利技术，在原装置规模不变的情况下，只要新建一套包含芳烃分馏装置的选择性歧化单元，并外购适量的

甲苯，就能较大幅度地提高装置的处理能力，增加产品对二甲苯和苯的产量。另外，进入吸附分离单元的混合二甲苯原料中对二甲苯的浓度提高到 29.6%。

【实施例 4】

仍采用实施例 1 的工艺流程、工艺条件和催化剂，原料与实施例 3 相同，只是将甲苯选择性歧化产生的混合二甲苯的分离方法从吸附分离改变为冷冻结晶分离技术，重新考察本专利技术生产 pX 的能力。芳烃联合装置各个单元的处理规模见表 12，产品对二甲苯和苯的产量见表 13。

表 12. 实施例 4 各单元处理规模表

单元名称	歧化与烷基转移单元	异构化单元	吸附分离单元	苯甲苯分馏单元	二甲苯分馏单元	冷冻结晶单元
规模,千克/小时	54323	182414	232553	103315	258054	37537

表 13. 实施例 4 产品产量及纯度表

产品	对二甲苯			苯
	吸附分离产	结晶分离产	合计	
产量,千克/小时	50147	23344	73491	51638
纯度,%	99.8			99.94

在该实施例中，对二甲苯在冷冻结晶分离单元中的回收率为 75%，残液（包括未回收的 25%对二甲苯和其它二甲苯异构体）去吸附分离单元继续分离得到对二甲苯。

结果表明，在该实施例情况下，对二甲苯产量与苯产量与实施例 3 相当，但是吸附分离单元和二甲苯分馏单元的规模又比实施例 3 下降了 9.5%和 8.6%。因此，应用本发明技术，并采用冷冻结晶分离工艺对甲苯选择性歧化产生的富含对二甲苯的混合二甲苯进行分离，可进一步提高装置的处理能力，生产更多的生产对二甲苯和苯。进入吸附分离单元的混合二甲苯原料中对二甲

苯的浓度为 22.0%

【比较例 1】

仍以实施例 1 的原料流率为基础，按照传统的芳烃联合工艺（图 1）生产对二甲苯，工艺条件和催化剂与实施例 1 相同，考察其生产 pX 的能力和能耗情况。其歧化与烷基转移单元、异构化单元的物料进料和采出情况见表 14，各单元的处理规模见表 15，产品对二甲苯和苯的产量见表 16。

表 14. 比较例 1 工艺物料表

组分		歧化与烷基转移单元	异构化单元	吸附分离单元	二甲苯塔
单元进料，千克/小时	Ben	13	0		0
	Tol	82668	89	125	125
	C_8A	336	208790	214447	214661
	C_9A	21233	48	41	18979
	C_{10}^+A	2177			3632
	Σ	106426	208927	214613	237398
单元出料，千克/小时	Ben	13504	2670	0	0
	Tol	44496	1279	125	125
	C_8A	31277	201481	214447	214661
	C_9A	10336	1063	41	18979
	C_{10}^+A	2429			3632
	Σ	102041	206494	214613	237398

表 15. 比较例 1 各单元处理规模表

单元名称	歧化与烷基转移单元	异构化单元	吸附分离单元	苯甲苯分馏单元	二甲苯分馏单元
规模，千克/小时	106426	208927	259544	153993	285441

表 16. 比较例 1 产品产量及纯度表

产品	对二甲苯	苯
产量,千克/小时	50617	26174
纯度,%	99.8	99.94

结果表明，传统芳烃生产工艺反应掉表 1 所列的芳烃原料，能耗为 702 千卡/吨(对二甲苯+苯)，共生成了 pX 为 51107 千克/小时，苯 26556 千克/小时，进入吸附分离单元的混合二甲苯原料中对二甲苯的浓度为 19.2%。

【比较例 2】

仍以实施例 1 的原料流率为基础，工艺流程为甲苯采用选择性歧化工艺单元进行处理，而碳九及其以上芳烃不做处理直接作为副产排出，选择性歧化单元的工艺条件及其催化剂同实施例 1，以此来考察其生产 pX 的能力。

在上述情况下，芳烃联合装置各个单元的处理规模见表 17，产品对二甲苯和苯的产量见表 18。

表 17. 比较例 2 各单元处理规模表

单元名称	甲苯选择性歧化单元	异构化单元	吸附分离单元	苯甲苯分馏单元	二甲苯分馏单元
规模,千克/小时	120934	108925	148853	167528	162234

表 18. 比较例 2 产品产量及纯度表

产品	对二甲苯	苯
产量,千克/小时	39922	28088
纯度,%	99.8	99.94

结果表明，只设立甲苯选择性歧化工艺单元，对二甲苯的产量下降了 18.4%。

权 利 要 求

1. 一种甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，包括以下步骤：

a) 来自重整单元的富含芳烃的脱戊烷油经过脱庚烷塔、抽提单元分离后，分离出苯、甲苯物流和碳八及其以上芳烃进入芳烃分馏单元；

b) 来自芳烃分馏单元的一部分甲苯进入甲苯选择性歧化工艺单元进行甲苯选择性歧化反应，反应后生成富含对二甲苯的碳八芳烃和苯物流；将该物流送往芳烃分馏单元进行芳烃分离或在本单元内进行芳烃分离，将分离得到的混合二甲苯送入对二甲苯分离单元；

c) 来自芳烃分馏单元的另一部分甲苯和碳九及其以上芳烃进入甲苯歧化与烷基转移工艺单元，在临氢条件下进行甲苯歧化与烷基转移反应生成混合二甲苯和苯物流，将该物流送往芳烃分馏单元进行芳烃分离或在本单元内进行芳烃分离，将分离出的混合二甲苯送入对二甲苯分离单元。

2. 根据权利要求 1 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于对二甲苯分离单元采用吸附分离或冷冻结晶分离对二甲苯。

3. 根据权利要求 1 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于甲苯选择性歧化工艺单元反应区的操作条件如下：反应压力为 1～4Mpa，反应温度为 300～480℃，氢烃摩尔比为 0.5～10，液体重量空速为 0.8～8 小时$^{-1}$。

4. 根据权利要求 1 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于歧化与烷基转移工艺单元反应区的操作条件如下：反应压力为 1～5Mpa，反应温度为 250～480℃，氢烃摩尔比为 0.5～10，液体重量空速为 0.8～8 小时$^{-1}$，原料中以重量百分比计，碳九芳烃含量为 5～60%。

5. 根据权利要求 1 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于来自芳烃分馏单元的甲苯为芳烃分馏单元分离出的甲苯或芳烃分馏单元分离出的甲苯和外来甲苯。

6. 根据权利要求 1 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于甲苯选择性歧化单元所用的催化剂为 ZSM 型分子筛催化剂。

7. 根据权利要求 6 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于甲苯选择性歧化单元所用的催化剂为 ZSM-5 型分子筛催化剂。

8. 根据权利要求 7 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于 ZSM-5 型分子筛硅铝摩尔比 SiO_2/Al_2O_3 为 15～100。

9. 根据权利要求 7 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于 ZSM-5 型分子筛含有选自铂、钼或镁中的至少一种金属或其氧化物，其用量以重量百分比计为 0.005～5%。

10. 根据权利要求 9 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于 ZSM-5 型分子筛含有选自铂、钼或镁中的至少一种金属或其氧化物，其用量以重量百分比计为 0.01～1%。

11. 根据权利要求 1 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于歧化与烷基转移工艺单元所用的催化剂为选自 β-沸石、丝光沸石或 MCM-22 中的至少一种分子筛。

12. 根据权利要求 11 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于催化剂为 β-沸石或/和丝光沸石，其硅铝摩尔比 SiO_2/Al_2O_3 为 10～100。

13. 根据权利要求 12 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于催化剂为 β-沸石

或/和丝光沸石，其硅铝摩尔比 SiO_2/Al_2O_3 为 15～50。

14. 根据权利要求 12 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于催化剂中含有铋的金属或其氧化物，其用量以重量百分比计为 0.005～5%。

15. 根据权利要求 14 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于催化剂中含有铋的金属或其氧化物，其用量以重量百分比计为 0.05～2%。

16. 根据权利要求 1 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于甲苯选择性歧化单元的反应生成物在本单元内进行芳烃分离，得到富含对二甲苯的碳八芳烃采用冷冻结晶分离方法分离，回收部分对二甲苯产品。

17. 根据权利要求 16 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于甲苯选择性歧化单元的反应生成物在本单元内进行芳烃分离，得到富含对二甲苯的碳八芳烃采用冷冻结晶分离方法分离后，其残液与芳烃分馏单元分离出的混合二甲苯物流混合，一起进入吸附分离单元生产对二甲苯产品。

18. 根据权利要求 1 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于进入甲苯选择性歧化单元的甲苯量为甲苯总量的 5～95%。

19. 根据权利要求 18 所述甲苯选择性歧化和甲苯与碳九及其以上芳烃歧化与烷基转移方法，其特征在于进入甲苯选择性歧化单元的甲苯量为甲苯总量的 20～80%。

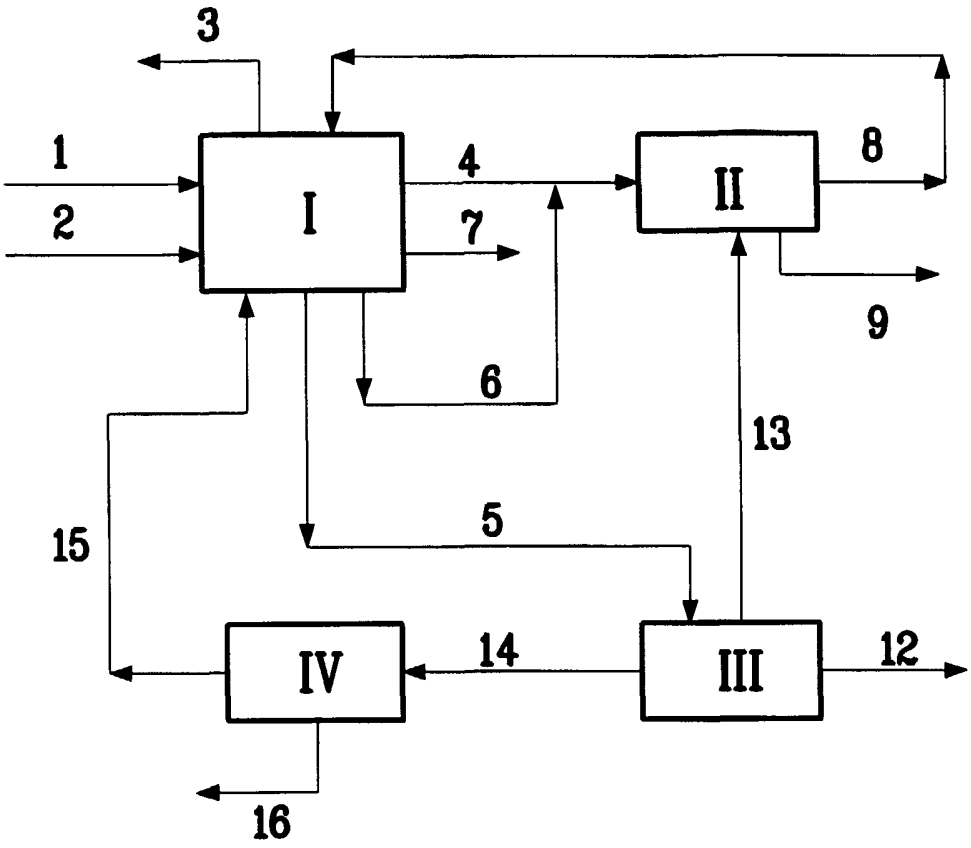


图 1

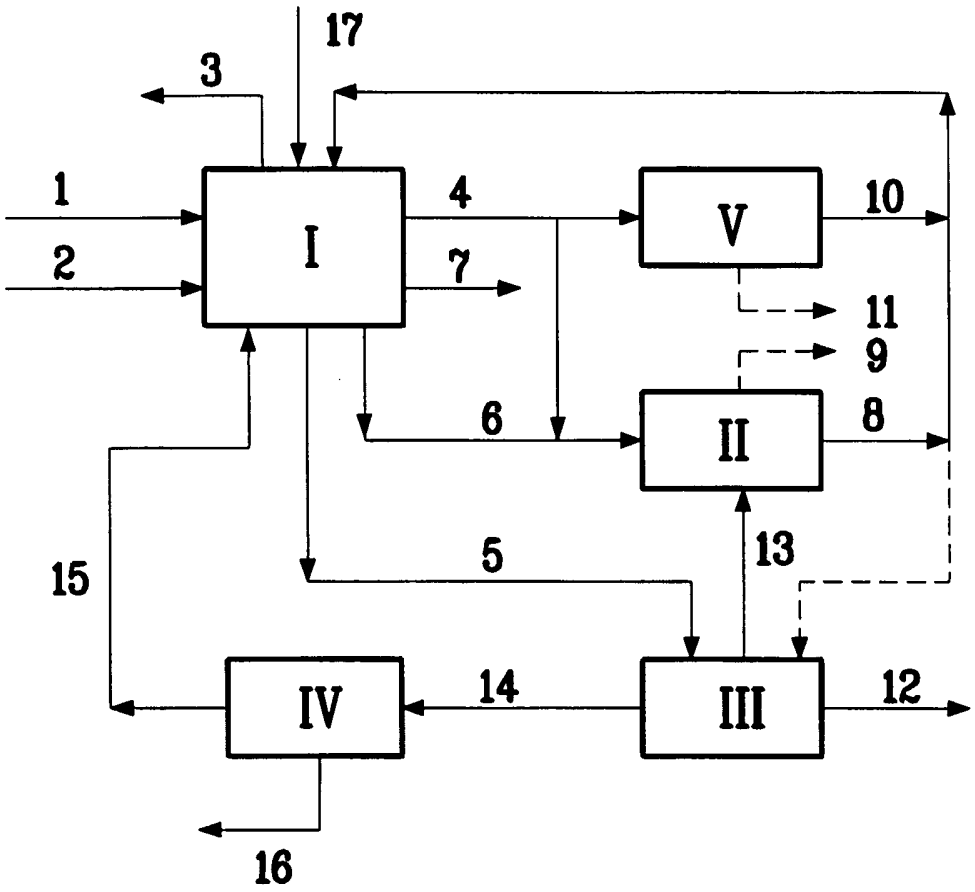


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN02/00732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC[7] C07C15/08 C07C6/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	CN1340490A (CHINA PETROCHEMICAL CORP et al) 20.03.2002 (see the whole document) C07C15/08	1-19
A	CN1067365C (CHINA PETROCHEMICAL CORP et al) 20.06.2001 (see the whole document) C07C15/04	1-19
A	US4341914A (Charles V. Berger) 27.07.1982 (see the whole document) C07C5/22	1-19
A	FR2795405A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROL) 29.12.2000 (see the whole document) C07C15/00	1-19
A	US4642406A (Robert J. Schmidt et al) 10.02.1987 (see the whole document) C07C5/22	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06.01.2003	23 JAN 2003 (23.01.03)
Name and mailing address of the ISA/CN 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer Ren Xiaolan Telephone No. 86-10-62093017

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN02/00732

Patent document Cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1340490A	20.03.2002	None	
CN1067365C	20.06.2001	CN1235948A	24.11.1999
US4341914A	27.07.1982	IN158307A	18.10.1986
FR2795405A	29.12.2000	None	
US4642406A	10.02.1987	CN8701646A	24.08.1988
		ZA8700622A	22.07.1987
		EP276524A	03.08.1988
		JP63196528A	15.08.1988
		KR8903658B	29.09.1989

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN02/00732

A. 主题的分类

IPC[7] C07C15/08 C07C6/12

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

C07C C10G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和，如果实际可行的，使用的检索词)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求编号
PA	CN1340490A （中国石油化工集团公司等） 2002 年 3 月 20 日 （全文） C07C15/08	1－19
A	CN1067365C （中国石油化工总公司等） 2001 年 6 月 20 日 （全文） C07C15/04	1－19
A	US4341914A （Charles V. Berger） 1982 年 7 月 27 日 （全文） C07C5/22	1－19
A	FR2795405A （INSTITUT FRANCAIS DU PETROL） 2000 年 12 月 29 日 （全文） C07C15/00	1－19
A	US4642406A (Robert J. Schmidt et al) 1987 年 2 月 10 日 （全文） C07C5/22	1－19

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型：

"A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

"L" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件，为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件，它与申请不相抵触，但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件，仅仅考虑该文件，权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，权利要求记载的发明不具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
06.01 月.2003	23. 1月 2003 (23.01.03)
国际检索单位名称和邮寄地址 ISA/CN 中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088) 传真号： 86-10-62019451	受权官员 Ren Xiaolan 电话号码：86-10-62093017

国际检索报告

关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN02/00732

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1340490A	20.03.2002	无	
CN1067365C	20.06.2001	CN1235948A	24.11.1999
US4341914A	27.07.1982	IN158307A	18.10.1986
FR2795405A	29.12.2000	无	
US4642406A	10.02.1987	CN8701646A	24.08.1988
		ZA8700622A	22.07.1987
		EP276524A	03.08.1988
		JP63196528A	15.08.1988
		KR8903658B	29.09.1989