



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108947761 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 08

(21) 申请号 201810462104.2

(22) 申请日 2018.05.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108947761 A

(43) 申请公布日 2018.12.07

(30) 优先权数据  
1754360 2017.05.17 FR

(73) 专利权人 IFP 新能源公司  
地址 法国吕埃—马迈松

(72) 发明人 A.沃纳 D.莱内库格尔勒科克  
C.拉罗什 P.艾蒂安

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001  
专利代理师 刘维升 黄念

(51) Int.Cl.

C07C 7/12 (2006.01)

C07C 15/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101765449 A,2010.06.30

CN 102076824 A,2011.05.25

US 5470482 A,1995.11.28

CN 106390518 A,2017.02.15

CN 101829438 A,2010.09.15

审查员 陈蔚

权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称

模拟移动床二甲苯分离方法,以及处理富对二甲苯进料的单元的优化操作条件

(57) 摘要

本发明公开了模拟移动床二甲苯分离方法,以及处理富对二甲苯进料的单元的优化操作条件。本发明描述了模拟移动床分离二甲苯的方法,其可用于处理富对二甲苯的进料(超过25重量%的对二甲苯),其中操作条件通过循环时间与脱附剂流量之间的具体关系来优化。

1. 在模拟移动床中分离待分馏的进料F的二甲苯的方法,所述进料F中对二甲苯的重量含量为25.01重量%至60重量%,实施所述方法的单元采用4至24的床数量,并且所述床在各个区域中的分配由下列通式给出,其无论总床数量N\_总计如何都有效,指数z表示所考虑的区域中的床数量,且第二指数是所考虑的区域指数:

$$N_{z1} = (N_{\text{总计}} * 5/24) * (1 \pm 0.2)$$

$$N_{z2} = (N_{\text{总计}} * 9/24) * (1 \pm 0.2)$$

$$N_{z3} = (N_{\text{总计}} * 7/24) * (1 \pm 0.2)$$

$$N_{z4} = (N_{\text{总计}} * 3/24) * (1 \pm 0.2)$$

4个色谱区域如下限定:

- 区域1:对二甲苯脱附区域,包括在脱附剂D的注入与抽取液E的抽出之间;
- 区域2:用于脱附对二甲苯异构体的区域,包括在抽取液E的抽出与待分馏的进料F的注入之间;
- 区域3:对二甲苯吸附区域,包括在进料的注入与抽余液R的抽出之间;
- 区域4:位于抽余液R的抽出与脱附剂D的注入之间的区域,
- 加权循环时间,即分隔两次向塔中相同位置注入脱附剂的时间间隔,由通过校正因子加权的循环时间来确定:

$$t_{\text{加权循环}} = t_{\text{循环}} \cdot \frac{\mu}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_i \cdot L_{lit}}$$

- 参数 $\frac{\mu}{\sigma^2}$ 本身通过穿透实验来确定,已知床的长度 $L_{lit}$ 及其隙间孔隙率 $\varepsilon_i$ ,在吸附剂存在下获得的 $\sigma^2$ 的测量值必须是不存在吸附剂的情况下采用玻璃珠进行的测试过程中获得的测量值 $\sigma^2_{\text{空白}}$ 的至少10倍,所述玻璃珠的直径等于吸附剂颗粒的直径,
- 脱附剂流量与对二甲苯流量的比率 $Q_D/Q_{PX}$ ,以及由此的脱附剂流量,通过下面的3个表作为进料中对二甲苯含量的函数来确定:

| 25% < 进料中的对二甲苯 PX ≤ 30% |                          |               |
|-------------------------|--------------------------|---------------|
|                         | $t_{\text{加权循环}}$ ,以1/m计 | $Q_D/Q_{PX}$  |
| 调节编号 1                  | 320 +/- 25               | 5.30 +/- 0.55 |
| 调节编号 2                  | 345 +/- 25               | 4.85 +/- 0.50 |
| 调节编号 3                  | 370 +/- 25               | 4.50 +/- 0.45 |
| 调节编号 4                  | 395 +/- 25               | 4.20 +/- 0.45 |
| 调节编号 5                  | 425 +/- 25               | 4.00 +/- 0.45 |
| 调节编号 6                  | 465 +/- 25               | 3.75 +/- 0.40 |
| 调节编号 7                  | 510 +/- 25               | 3.60 +/- 0.40 |
| 调节编号 8                  | 560 +/- 30               | 3.55 +/- 0.40 |

表1:进料中的对二甲苯PX: 25% < %<sub>PX, 进料</sub> ≤ 30%

| 30% < 进料中的对二甲苯 PX ≤ 45% |                         |               |
|-------------------------|-------------------------|---------------|
|                         | $t_{\text{加权循环,以1/m计}}$ | $Q_D/Q_{PX}$  |
| 调节编号 1                  | 325 +/- 25              | 4.40 +/- 0.45 |
| 调节编号 2                  | 345 +/- 25              | 4.00 +/- 0.40 |
| 调节编号 3                  | 365 +/- 25              | 3.75 +/- 0.40 |
| 调节编号 4                  | 385 +/- 25              | 3.50 +/- 0.40 |
| 调节编号 5                  | 415 +/- 25              | 3.30 +/- 0.35 |
| 调节编号 6                  | 445 +/- 25              | 3.15 +/- 0.35 |
| 调节编号 7                  | 485 +/- 25              | 3.00 +/- 0.35 |
| 调节编号 8                  | 530 +/- 25              | 2.90 +/- 0.35 |
| 调节编号 9                  | 580 +/- 30              | 2.80 +/- 0.30 |
| 调节编号 10                 | 640 +/- 30              | 2.80 +/- 0.30 |

表2:进料中的对二甲苯PX:30% <  $\%_{PX, \text{进料}} \leq 45\%$

| 45% < 进料中的对二甲苯 PX ≤ 60% |                         |               |
|-------------------------|-------------------------|---------------|
|                         | $t_{\text{加权循环,以1/m计}}$ | $Q_D/Q_{PX}$  |
| 调节编号 1                  | 315 +/- 25              | 4.10 +/- 0.50 |
| 调节编号 2                  | 335 +/- 25              | 3.65 +/- 0.45 |
| 调节编号 3                  | 350 +/- 25              | 3.25 +/- 0.35 |
| 调节编号 4                  | 370 +/- 25              | 3.05 +/- 0.35 |
| 调节编号 5                  | 400 +/- 25              | 2.80 +/- 0.35 |
| 调节编号 6                  | 440 +/- 25              | 2.65 +/- 0.30 |
| 调节编号 7                  | 480 +/- 25              | 2.55 +/- 0.30 |
| 调节编号 8                  | 525 +/- 25              | 2.45 +/- 0.30 |
| 调节编号 9                  | 580 +/- 30              | 2.40 +/- 0.30 |
| 调节编号 10                 | 640 +/- 30              | 2.35 +/- 0.30 |

表3:进料中的对二甲苯PX:45% <  $\%_{PX, \text{进料}} \leq 60\%$ 。

2. 如权利要求1中所述的模拟移动床二甲苯分离方法,其中实施所述方法的单元采用6至18的床数量。

3. 如权利要求1中所述的模拟移动床二甲苯分离方法,其中实施所述方法的单元采用8至15的床数量。

4. 如权利要求1中所述的模拟移动床二甲苯分离方法,其中在吸附剂存在下获得的 $\sigma^2$ 的测量值必须是不存在吸附剂的情况下采用玻璃珠进行的测试过程中获得的测量值 $\sigma^2_{\text{空白}}$ 的至少30倍。

5. 如权利要求1中所述的模拟移动床二甲苯分离方法,其中操作温度为100℃至250℃,并且压力在构成所述进料的二甲苯混合物的气泡压力与3 MPa之间。

6. 如权利要求5中所述的模拟移动床二甲苯分离方法,其中操作温度为120℃至180℃。

7.如权利要求1中所述的模拟移动床二甲苯分离方法,其中所述进料中的水含量为70至140 ppm。

8.如权利要求7中所述的模拟移动床二甲苯分离方法,其中所述进料中的水含量为80至120 ppm。

9.如权利要求1中所述的模拟移动床二甲苯分离方法,其中所述脱附剂是对二乙苯。

## 模拟移动床二甲苯分离方法,以及处理富对二甲苯进料的单元的优化操作条件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及将对二甲苯与其它C8芳族异构体分离的领域。为了实现这样的分离,采用一系列的方法和相关装置,其被称为术语“模拟移动床分离方法”(缩写为SMB),或“模拟逆流分离”(缩写为SCC),或其实为“VARICOL方法”,在下文中我们将统称为SCC分离方法。更确切地说,本发明的目的是在非常规的富对二甲苯进料的情况下,通过获得循环时间来优化给定单元的操作条件,所述循环时间是相对于进料中所含对二甲苯的流量的脱附剂(desorbant)流量的函数。术语“富对二甲苯进料”是指对二甲苯含量超过25重量%、更特别为25.01重量%至60重量%的进料。

### 背景技术

[0002] SCC分离在现有技术中是众所周知的。作为一般规则,以模拟逆流模式运行的对二甲苯分离方法包括至少四个区域,可能为五个或六个,这些区域各自由一定数量的连续床构成,并且各个区域由其在供应点和抽出点之间的位置来限定。通常,用于生产对二甲苯的SCC单元供应有至少一待分馏的进料F(含有对二甲苯和其它C8芳族异构体)和脱附剂D,有时称为洗脱剂(通常为对二甲苯或甲苯),并且从所述单元中抽出至少一含有对二甲苯异构体和脱附剂的抽余液(raffinate)R以及含有对二甲苯和脱附剂的抽取液(extract)E。

[0003] 用于分离二甲苯的模拟移动床方法通常以旨在使生产率最大化的调节来运行,其代价是脱附剂的高流量,和由此造成的高设备成本(蒸馏塔的再沸、泵等等)。

[0004] 本发明涉及低脱附剂比率的领域,即低的脱附剂流量与进料流量之间的比率的领域,其中在生产率与降低脱附剂流量之间达成折中,因此降低了运行成本。

[0005] 我们尚未发现任何具体涉及脱附剂流量与循环时间(即注入和从单元中抽出沿着塔移位直到它们返回到其初始位置所经过的时间)之间的联系的现有技术。此外,我们尚未发现本发明所涉及的针对具有高对二甲苯含量的进料的任何此类公开。

### 发明内容

[0006] 本发明描述了针对用于分离和提纯C8异构体进料中所含对二甲苯的模拟移动床单元的一系列优化调节,进料中的对二甲苯含量为25.01重量%至60重量%,且乙苯含量为2重量%至15重量%。术语“优化调节”应理解为是指对于给定的脱附剂流量实现纯度和收率性能以及最大对二甲苯生产率。

[0007] 模拟移动床二甲苯分离单元采用至少一个塔,其床数量为4至24,优选6至18,更优选8至15。

[0008] 该单元的配置可以如下通过相对于作为一个整体的单元中的总床数量( $N_{\text{总计}}$ )限定区域j(j为1至4)的平均床数量( $N_{zj}$ )来限定:

[0009]  $N_{z1} = (N_{\text{总计}} * 5/24) * (1 \pm 0.2)$

[0010]  $N_{z2} = (N_{\text{总计}} * 9/24) * (1 \pm 0.2)$

[0011]  $Nz3 = (N_{\text{总计}} * 7/24) * (1 \pm 0.2)$

[0012]  $Nz4 = (N_{\text{总计}} * 3/24) * (1 \pm 0.2)$

[0013] 4个色谱区域如下限定：

[0014] · 区域1:对二甲苯脱附区域,包括在脱附剂D的注入与抽取液E的抽出之间；

[0015] · 区域2:用于脱附对二甲苯异构体的区域,包括在抽取液E的抽出与待分馏的进料F的注入之间；

[0016] · 区域3:对二甲苯吸附区域,包括在进料的注入与抽余液R的抽出之间；

[0017] · 区域4:位于抽余液R的抽出与脱附剂D的注入之间的区域。

[0018] 本发明的情况中使用的脱附剂是对二乙苯。

[0019] 模拟移动床的优化调节以对于加权循环时间的脱附剂比率对的形式来描述。

[0020] 脱附剂比率是脱附剂流量与进料中所含对二甲苯的流量的比率。

[0021] 循环时间是两次向吸附器中相同位置注入脱附剂之间的时间间隔。当其乘以因子

$\frac{\mu}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_i \cdot L_{lit}}$  时,在这里被称为“加权”时间。

[0022] 如下文中在发明详述中更详细描述的那样,通过穿透(breakthrough)实验确定以

1/s为单位表示的比率  $\frac{\mu}{\sigma^2}$ 。

[0023] 重要的是确保测量值  $\sigma^2$  代表吸附剂中的整体材料转移,而不是与柱中和测试工具管线中的流体力学相关的分散度。为此,穿透测试必须与采用填充有吸附剂的柱进行的测试相同的条件下进行,但是用直径与吸附剂直径相当的玻璃珠填充柱。在吸附剂存在下获得的  $\sigma^2$  的测量值必须是不存在吸附剂的情况下在该测试过程中获得的测量值  $\sigma^2_{\text{空白}}$  的至少10倍,优选30倍。

[0024]  $L_{lit}$  代表床的长度,以米来表示,且  $\varepsilon_i$  代表吸附剂床的平均隙间孔隙率。

[0025] 使用以下因子由加权循环时间确定优化的循环时间(两次向塔中相同位置注入脱附剂之间的时间间隔)：

[0026]  $\frac{\mu}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_i \cdot L_{lit}}$

[0027] 已知床的长度 ( $L_{lit}$ ) 及其隙间孔隙率 ( $\varepsilon_i$ ),通过下面的三个表在进料中对二甲苯浓度(PX)范围内确定脱附剂流量与对二甲苯流量的比率,并由此确定所需的最佳脱附剂流量 ( $Q_D$ ),  $Q_{PX}$  指示进入的对二甲苯流量：

[0028]

| 进料中的对二甲苯 PX: 25% < % <sub>PX, 进料</sub> ≤ 30% |                                 |               |
|--|---------------------------------|---------------|
|  | $t_{\text{加权循环}} \text{ (1/m)}$ | $Q_D/Q_{PX}$  |
| 调节编号 1                                       | 320 +/- 25                      | 5.30 +/- 0.55 |
| 调节编号 2                                       | 345 +/- 25                      | 4.85 +/- 0.50 |
| 调节编号 3                                       | 370 +/- 25                      | 4.50 +/- 0.45 |
| 调节编号 4                                       | 395 +/- 25                      | 4.20 +/- 0.45 |
| 调节编号 5                                       | 425 +/- 25                      | 4.00 +/- 0.45 |
| 调节编号 6                                       | 465 +/- 25                      | 3.75 +/- 0.40 |
| 调节编号 7                                       | 510 +/- 25                      | 3.60 +/- 0.40 |
| 调节编号 8                                       | 560 +/- 30                      | 3.55 +/- 0.40 |

表 1

[0029]

| 进料中的对二甲苯 PX: 30% < % <sub>PX, 进料</sub> ≤ 45% |                                 |               |
|--|---------------------------------|---------------|
|  | $t_{\text{加权循环}} \text{ (1/m)}$ | $Q_D/Q_{PX}$  |
| 调节编号 1                                       | 325 +/- 25                      | 4.40 +/- 0.45 |
| 调节编号 2                                       | 345 +/- 25                      | 4.00 +/- 0.40 |
| 调节编号 3                                       | 365 +/- 25                      | 3.75 +/- 0.40 |
| 调节编号 4                                       | 385 +/- 25                      | 3.50 +/- 0.40 |
| 调节编号 5                                       | 415 +/- 25                      | 3.30 +/- 0.35 |
| 调节编号 6                                       | 445 +/- 25                      | 3.15 +/- 0.35 |
| 调节编号 7                                       | 485 +/- 25                      | 3.00 +/- 0.35 |
| 调节编号 8                                       | 530 +/- 25                      | 2.90 +/- 0.35 |
| 调节编号 9                                       | 580 +/- 30                      | 2.80 +/- 0.30 |
| 调节编号 10                                      | 640 +/- 30                      | 2.80 +/- 0.30 |

表 2



[0030]

| 进料中的对二甲苯 PX: 45% $\leq$ $\omega_{PX}$ , 进料 $\leq$ 60% |                         |               |
|---|-------------------------|---------------|
|   | $t_{\text{加权循环}} (1/m)$ | $Q_D/Q_{PX}$  |
| 调节编号 1  | 315 +/- 25              | 4.10 +/- 0.50 |
| 调节编号 2  | 335 +/- 25              | 3.65 +/- 0.45 |
| 调节编号 3  | 350 +/- 25              | 3.25 +/- 0.35 |
| 调节编号 4  | 370 +/- 25              | 3.05 +/- 0.35 |
| 调节编号 5  | 400 +/- 25              | 2.80 +/- 0.35 |
| 调节编号 6  | 440 +/- 25              | 2.65 +/- 0.30 |
| 调节编号 7  | 480 +/- 25              | 2.55 +/- 0.30 |
| 调节编号 8  | 525 +/- 25              | 2.45 +/- 0.30 |
| 调节编号 9  | 580 +/- 30              | 2.40 +/- 0.30 |
| 调节编号 10   | 640 +/- 30              | 2.35 +/- 0.30 |

表 3

[0031] 根据本发明的模拟移动床二甲苯分离方法的操作条件如下:

[0032] - 操作温度通常为100℃至250℃, 优选120℃至180℃, 和

[0033] - 压力在构成进料的二甲苯混合物的气泡压力(bubble pressure)与3 MPa之间。

[0034] 根据本发明的模拟移动床二甲苯分离方法的进料中的水含量通常为70至140 ppm, 优选80至120 ppm。

[0035] 根据本发明的二甲苯分离方法中使用的脱附剂是对二乙苯。

[0036] 发明详述

[0037] 本发明试图解决的问题在于具有低脱附剂比率范围的方法的优化调节, 以减少“绕行(run-around)”并优化该方法的运行费用(OPEX)。术语“优化调节”应理解为是指这样的调节: 其可用于对于给定的生产率水平获得最小脱附剂流量, 同时确保所需的纯度和收率水平: 通常, 对二甲苯纯度超过99.5%、优选超过99.6%和更优选超过99.7%, 并且对二甲苯收率超过95%、优选超过96%和更优选超过97%。在当前的技术水平下, 没有用于二甲苯分离单元的优化调节的方法。

[0038] 本发明涉及由富含对二甲苯, 即包含25.01重量%至60重量%的对二甲苯以及它的其它C8芳族异构体的进料F(其被称为非常规的)开始生产高纯度对二甲苯的方法。

[0039] 根据该方法的一个特性, 用于根据本发明的方法的吸附剂是基于X沸石晶体和非沸石相的沸石吸附剂, 优选用钡交换或用钡和钾交换的八面沸石类型的沸石。

[0040] 使用SMB分离商业纯度对二甲苯(通常达到至少99.7重量%) 在工业上在包括n个吸附剂床的SMB设备中进行, n可能为4至24个床、优选6至18个床、更优选8至15个床。

[0041] 以使得各个床优选具有70厘米至1.40米的高度的方式调节床数量。

[0042] 各个区域的配置, 即根据本发明的单元的每个区域的平均床数量可以具有固定(各个注入点或抽出点的移位由此是同时的)或可变的床数量。如专利FR2785196中所教导的那样, 在后一种情况下, 2个注入点和2个抽出点的移位不是同时的, 以便获得在一个循环过程中并非整数的每个区域的平均床数量。

[0043] 该单元的配置可以如下通过相对于作为一个整体的单元中的总床数量( $N_{\text{总计}}$ )



限定区域j(j为1至4)的平均床数量( $N_{zj}$ )来限定。在这些表述中,第一指数z是所考虑的区域中的床数量,第二指数j(其为1至4不等)代表所考虑的区域。

[0044]  $N_{z1} = (N_{\text{总计}} * 5/24) * (1 \pm 0.2)$

[0045]  $N_{z2} = (N_{\text{总计}} * 9/24) * (1 \pm 0.2)$

[0046]  $N_{z3} = (N_{\text{总计}} * 7/24) * (1 \pm 0.2)$

[0047]  $N_{z4} = (N_{\text{总计}} * 3/24) * (1 \pm 0.2)$ 。

[0048] 通过应用上述公式,有可能结果发现床数量是非整数。这在本发明的情况中不会产生问题,因为存在称为“Varicol”变体的Eluxyl方法的变体,其允许这样的操作。

[0049] 4个色谱区域通常如下限定:

[0050] · 区域1:对二甲苯脱附区域,包括在脱附剂D的注入与抽取液E的抽出之间;

[0051] · 区域2:用于脱附对二甲苯异构体的区域,包括在抽取液E的抽出与待分馏的进料F的注入之间;

[0052] · 区域3:对二甲苯吸附区域,包括在进料的注入与抽余液R的抽出之间;

[0053] · 区域4:位于抽余液R的抽出与脱附剂D的注入之间的区域。

[0054] 有利地,循环时间(对应于两次向给定床中注入脱附剂之间的时间)为3至50分钟,优选5至45分钟。

[0055] 有利地,二甲苯分离方法在 $175^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的温度下和在该方法温度下的二甲苯气泡压力至3 MPa的压力下操作。

[0056] 有利地,再循环比为2.0至8,优选2.5至5。再循环比定义为在吸附器的各个床中流动的平均流量与将进料注入该吸附器中的流量之间的比率。

[0057] 液相中的水含量保持为80至120 ppm(按重量计)的水平。

[0058] 在根据本发明的对二甲苯分离方法中,脱附剂是对二乙苯。

[0059] 除了与要从反应混合物中分离的物类相关的高吸附容量和良好选择性性质之外,吸附剂必须具有良好的材料转移性质以确保足够数量的理论塔板来实现混合物中物类的有效分离,如Ruthven在题为“Principles of Adsorption and Adsorption Processes”的出版物, John Wiley & Sons, (1984), 第326和407页中所指示的那样。

[0060] 为了评估吸附剂床的整体材料转移,一项简单的技术包括进行色谱实验,其中填充到柱中的吸附剂对柱入口处的浓度产生扰动。该技术已经描述在以下文献中:

[0061] Silva, M. S. P.; Moreira, M. A.; Ferreira, A. F. P.; Santos, J. C.; Silva, V. M. T. M.; Sá Gomes, P.; Minceva, M.; Mota, J. P. B.; Rodrigues, A. E. Adsorbent Evaluation Based on Experimental Breakthrough Curves: Separation of p-Xylene from C8 Isomers. Chem. Eng. Technol. 2012, 35, 1777-1785。

[0062] 响应入口处浓度的扰动,分析作为时间的函数在柱出口处的浓度锋(称为 $c(t)$ )可用于评估吸附性质和整体材料转移。

[0063] 当入口处的扰动是浓度的函数时,进行的实验被称为“穿透”,并且作为时间的函数在柱出口处获得的浓度锋被称为“穿透曲线”。

[0064] 在Kärger, Ruthven和Theodorou的题为“Diffusion in Nanopores”的出版物, Wiley (2012)中,通过矩量法分析色谱柱的实验响应描述在第14章, 第464-465页中。

[0065] 在响应浓度函数 $c_0$ 的穿透的情况下,作为时间的函数在柱出口处的浓度锋 $c(t)$ 的

一阶矩和二阶矩通过以下表达式给出：

[0066]  $\mu$ ，穿透曲线的一阶矩，即来自色谱柱的浓度峰的平均出口时间 $\bar{t}$ ：

$$[0067] \quad \mu = \bar{t} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt$$

[0068]  $\sigma^2$ ，以穿透曲线为中心的二阶矩，其转化为浓度峰的分散度：

$$[0069] \quad \sigma^2 = 2 \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) t dt - \mu^2$$

[0070]  $c(t)$  是在引入入口的扰动 $c_0$ 后作为时间的函数的浓度函数。

[0071] 重要的是确保 $\sigma^2$ 的测量值代表吸附剂中的整体材料转移，而不是与柱中和测试设备管线中的流体力学相关的分散度。为此，穿透测试必须在与采用填充有吸附剂的柱进行的测试相同的条件下进行，但是采用直径与吸附剂颗粒的直径大致相等的玻璃珠来填充柱。在吸附剂存在下获得的 $\sigma^2$ 的测量值必须是不存在吸附剂的情况下在该测试过程中获得的测量值 $\sigma^2_{\text{空白}}$ 的至少10倍，优选30倍。术语“大致相等”是指相同值 $\pm 10\%$ 。

[0072] 循环时间是操作参数之一，类似于注入进料、脱附剂的流量，以及抽出抽取液和抽余液的流量，其由该方法的操作者在具体情况的基础上来确定。没有存在于当前技术水平中的系统调节方法。

[0073] 本发明描述了以下之间的关系：

[0074] - 脱附剂比率，表示为脱附剂流量 $Q_D$ 相对进料中对二甲苯流量 $Q_{PX}$ 的比率，

[0075] -  $t_{\text{循环}}$ ，该方法的最小循环时间，通过一阶穿透矩 $\mu$ 相对穿透的二阶中心矩 $\sigma^2$ ； $L_{lit}$ （床长度），和 $\epsilon_i$ （固体吸附剂堆的孔隙率）的乘积的比率来加权：

$$[0076] \quad t_{\text{加权循环}} = t_{\text{循环}} \cdot \frac{\mu}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{\epsilon_i \cdot L_{lit}}。$$

[0077] 加权循环时间由此通过一组参数与循环时间相关联，所述参数是实验获得的穿透曲线的一阶矩和二阶矩，以及床的两个参数：其长度（ $L_{lit}$ ）及其隙间孔隙率（ $\epsilon_i$ ）。该加权循环时间由此具有长度倒数的维度，并因此以1/m来表示。

[0078] 所描述的发明无论吸附剂固体的材料转移性质和该方法的配置如何都有效，所述性质和配置包括在循环时间的加权因子中。

[0079] 对于穿透实验过程中注入的混合物的给定表观速度（在该测试的温度条件（即175℃）下等于1.30 cm/s  $\pm$  0.05 cm/s）和对于1.00 m  $\pm$  0.01 m的给定柱长度来确定一阶和二阶穿透矩。

[0080] 本发明描述的优化调节在下面的3个表中呈现，其覆盖了进料中对二甲苯浓度的范围：

[0081]

| 25% < 进料中的对二甲苯 PX ≤ 30% |                         |               |
|-------------------------|-------------------------|---------------|
|                         | $t_{\text{加权循环}} (1/m)$ | $Q_D/Q_{PX}$  |
| 调节编号 1                  | 320 +/- 25              | 5.30 +/- 0.55 |
| 调节编号 2                  | 345 +/- 25              | 4.85 +/- 0.50 |
| 调节编号 3                  | 370 +/- 25              | 4.50 +/- 0.45 |
| 调节编号 4                  | 395 +/- 25              | 4.20 +/- 0.45 |
| 调节编号 5                  | 425 +/- 25              | 4.00 +/- 0.45 |
| 调节编号 6                  | 465 +/- 25              | 3.75 +/- 0.40 |
| 调节编号 7                  | 510 +/- 25              | 3.60 +/- 0.40 |
| 调节编号 8                  | 560 +/- 30              | 3.55 +/- 0.40 |

[0082] 表1: 25% &lt; 进料中的对二甲苯PX ≤ 30%

[0083]

| 30% < 进料中的对二甲苯 PX ≤ 45% |                         |               |
|-------------------------|-------------------------|---------------|
|                         | $t_{\text{加权循环}} (1/m)$ | $Q_D/Q_{PX}$  |
| 调节编号 1                  | 325 +/- 25              | 4.40 +/- 0.45 |
| 调节编号 2                  | 345 +/- 25              | 4.00 +/- 0.40 |
| 调节编号 3                  | 365 +/- 25              | 3.75 +/- 0.40 |
| 调节编号 4                  | 385 +/- 25              | 3.50 +/- 0.40 |
| 调节编号 5                  | 415 +/- 25              | 3.30 +/- 0.35 |
| 调节编号 6                  | 445 +/- 25              | 3.15 +/- 0.35 |
| 调节编号 7                  | 485 +/- 25              | 3.00 +/- 0.35 |
| 调节编号 8                  | 530 +/- 25              | 2.90 +/- 0.35 |
| 调节编号 9                  | 580 +/- 30              | 2.80 +/- 0.30 |
| 调节编号 10                 | 640 +/- 30              | 2.80 +/- 0.30 |

[0084] 表2: 30% &lt; 进料中的对二甲苯PX ≤ 45%

[0085]

| 45% < 进料中的对二甲苯 PX ≤ 60% |                                |               |
|-------------------------|--------------------------------|---------------|
|                         | $t_{\text{加权循环}} (1/\text{m})$ | $Q_D/Q_{PX}$  |
| 调节编号 1                  | 315 +/- 25                     | 4.10 +/- 0.50 |
| 调节编号 2                  | 335 +/- 25                     | 3.65 +/- 0.45 |
| 调节编号 3                  | 350 +/- 25                     | 3.25 +/- 0.35 |
| 调节编号 4                  | 370 +/- 25                     | 3.05 +/- 0.35 |
| 调节编号 5                  | 400 +/- 25                     | 2.80 +/- 0.35 |
| 调节编号 6                  | 440 +/- 25                     | 2.65 +/- 0.30 |
| 调节编号 7                  | 480 +/- 25                     | 2.55 +/- 0.30 |
| 调节编号 8                  | 525 +/- 25                     | 2.45 +/- 0.30 |
| 调节编号 9                  | 580 +/- 30                     | 2.40 +/- 0.30 |
| 调节编号 10                 | 640 +/- 30                     | 2.35 +/- 0.30 |

[0086] 表3: 45% < 进料中的对二甲苯PX ≤ 60%。

[0087] 上面3个表中限定的点描述了在对于所考虑的脱附剂比率而言对二甲苯生产率最大的意义上的优化调节。

[0088] - 采用低脱附剂比率或采用较小的加权循环时间的调节不能用于获得该方法的纯度目标和收率。

[0089] - 在较高的脱附剂比率或较高的加权循环时间下的调节可以用于获得性能, 但是对二甲苯生产率低于其优化值, 或者脱附剂比率对于该生产率而言并非尽可能低。因此, 使得它们尽可能接近作为本发明目的的这些优化调节。

### 具体实施方式

[0090] 根据本发明的实施例

[0091] 将由以下三个实施例更好地理解本发明。第一实施例对应于根据本发明以优化方式调节的单元, 第二实施例对应于调节至相同脱附剂比率的“执行不足(under-performing)”单元, 第三实施例对应于调节至相同脱附剂比率的“执行过度(over-performing)”单元。

[0092] 对吸附剂进行穿透测试(色谱前沿), 目的在于评估作为注入流体的表观速度的函数的约化二阶矩 $\frac{\sigma^2}{2\mu^2}$ 。穿透包括连续注入含有一种或多种化合物的进料, 所述化合物将穿过

填充有吸附剂的柱而被吸附。该柱用溶剂预先饱和。所用的柱的长度为1.00米, 内径为0.77厘米, 用于该测试的吸附剂固体的量为大约40克。

[0093] 为获得穿透曲线的操作模式如下:

[0094] ○用吸附剂固体填充柱并放置在测试台上。

[0095] ○在环境温度下用溶剂填充。

[0096] ○逐渐升高溶剂物流中的吸附温度(在环境温度下的流量设定为5 cm<sup>3</sup>/min)。

[0097] ○当达到吸附温度时, 以30 cm<sup>3</sup>/min(在环境温度下的设定流量)注入溶剂。

[0098] ○溶剂/进料置换以注入进料(在环境温度下的流量设定为30 cm<sup>3</sup>/min)。

[0099] ○根据需要在密封小瓶中连续收集穿透流出物,并通过气相色谱法测量和分析小瓶中收集的流出物。

[0100] ○将进料的注入维持一段足以获得热力学平衡的时间(即直到流出物中溶剂的浓度为零)。

[0101] 为了获得穿透曲线,所用的溶剂是邻二甲苯。所用的进料仅由间二甲苯组成。

[0102] 该测试在175℃的吸附温度下进行。压力足以使进料保持为液相,即1 MPa。

[0103] 进行两个测试:采用填充有粒度特性(granulometry)为400-600  $\mu\text{m}$ 的玻璃珠的柱的测试,由此评估 $\sigma^2$ 空白,以及采用填充有粒度特性为400-600  $\mu\text{m}$ 的吸附剂的同一柱(或相同柱)的第二测试,由此计算一阶矩 $\mu$ 和二阶中心矩 $\sigma^2$ 。

[0104] 结果概括在下表4中:

|                        |       |                |
|------------------------|-------|----------------|
| [0105] 液体的表观速度         | 1.30  | cm/s           |
| $\sigma^2$ 空白          | 0.001 | $\text{min}^2$ |
| 一阶矩 $\mu$              | 0.98  | min            |
| $\sigma^2$             | 0.129 | $\text{min}^2$ |
| $\sigma^2/\sigma^2$ 空白 | 129   |                |
| $\sigma^2/2.\mu^2$     | 0.067 |                |
| $\mu/\sigma^2$         | 7.69  | 1/min          |

[0106] 表4:由穿透实验确定二阶矩。

[0107] 实施例1(优化调节的单元):

[0108] 考虑由15个床组成的模拟移动床单元,各个床的长度为1.24米,隙间孔隙率为39.6%,内部半径为1.05米,具有进料注入、脱附剂注入、抽取液抽出和抽余液抽出。

[0109] 所考虑的吸附剂是BaX型沸石固体,通过采用上述方法的穿透表征为比率 $\mu/\sigma^2 = 7.69 \text{ 1/min}$ 。

[0110] 脱附剂为对二乙苯。温度为175℃;压力为15巴。水含量为95 ppm(按重量计)。

[0111] 待分离的进料由50%的对二甲苯、17.3%的邻二甲苯、22.7%的间二甲苯和10%的乙苯组成。

[0112] 各个注入点或抽出点的移位是同时的。所述床按照配置3/5/5/2分配到4个色谱区域中。

[0113] 用于注入进料和脱附剂的流量如下:

[0114] - 对于进料为 $0.393 \text{ m}^3.\text{min}^{-1}$ ,

[0115] - 对于脱附剂为 $0.591 \text{ m}^3.\text{min}^{-1}$ 。

[0116] 此外,区域4的流量为 $1.527 \text{ m}^3.\text{min}^{-1}$ ,并且抽取液抽出流量为 $0.377 \text{ m}^3.\text{min}^{-1}$ 。加权循环时间为 $396.1 \text{ min}^{-1}$ 。

[0117] 通过模拟,获得对二甲苯纯度为99.78%,对二甲苯收率为97.7%,生产率为 $146.0 \text{ kg}_{\text{PX}}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-3}$ 。

[0118] 在对二甲苯的纯度和收率方面的这样的性能水平符合方法目标,并取作后续实施例的参考。

[0119] 实施例2(“执行不足”单元):

[0120] 从实施例1中呈现的被认为在对二甲苯的纯度和收率方面进行优化调节的单元开始,减少循环时间以改善生产率,保持相同的脱附剂比率。

[0121] 同样,考虑由15个床组成的模拟移动床单元,所述床的长度为1.24米,隙间孔隙率为39.6%,内部半径为1.05米,具有进料注入、脱附剂注入、抽取液抽出和抽余液抽出。

[0122] 所考虑的吸附剂是BaX型沸石固体,通过采用上述方法的穿透表征为比率 $\mu/\sigma^2 = 7.69 \text{ l/min}$ 。

[0123] 脱附剂为对二乙苯。温度为175℃;压力为15巴。水含量为95 ppm(按重量计)。

[0124] 待分离的进料由50%的对二甲苯、17.3%的邻二甲苯、22.7%的间二甲苯和10%的乙苯组成。

[0125] 各个注入点或抽出点的移位是同时的。所述床按照配置3/5/5/2分配到4个色谱区域中。

[0126] 用于注入进料和脱附剂的流量如下:

[0127] - 对于进料为 $0.431 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,

[0128] - 对于脱附剂为 $0.648 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

[0129] 此外,区域4的流量为 $1.676 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,并且抽取液抽出流量为 $0.414 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。加权循环时间为 $360.8 \text{ m}^{-1}$ 。

[0130] 通过模拟,获得对二甲苯纯度为99.69%,对二甲苯收率为97.3%,生产率为 $159.6 \text{ kg}_{\text{PX}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。与分别为99.78%和97.7%的纯度和收率目标相比,以这种方式调节的单元由此是“执行不足”单元。

[0131] 实施例3(“执行过度”单元):

[0132] 从实施例1中考虑的单元开始,增加循环时间以改善纯度和对二甲苯收率方面的性能,保持相同的脱附剂比率。

[0133] 同样,考虑由15个床组成的模拟移动床单元,所述床的长度为1.24米,隙间孔隙率为39.6%,内部半径为1.05米,具有进料注入、脱附剂注入、抽取液抽出和抽余液抽出。

[0134] 所考虑的吸附剂是BaX型沸石固体,通过采用上述方法的穿透表征为比率 $\mu/\sigma^2 = 7.69 \text{ l/min}$ 。

[0135] 脱附剂为对二乙苯。温度为175℃;压力为15巴。水含量为95 ppm(按重量计)。

[0136] 待分离的进料由50%的对二甲苯、17.3%的邻二甲苯、22.7%的间二甲苯和10%的乙苯组成。

[0137] 各个注入点或抽出点的移位是同时的。所述床按照配置3/5/5/2分配到4个色谱区域中。

[0138] 用于注入进料和脱附剂的流量如下:

[0139] - 对于进料为 $0.361 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,

[0140] - 对于脱附剂为 $0.542 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

[0141] 此外,区域4的流量为 $1.402 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,并且抽取液抽出流量为 $0.346 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。加权循环时间为 $431.4 \text{ m}^{-1}$ 。

[0142] 通过模拟,获得对二甲苯纯度为99.84%,对二甲苯收率为97.9%,生产率为 $134.4 \text{ kg}_{\text{PX}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 。与分别为99.78%和97.7%的纯度和收率目标相比,以这种方式调节的单元由此

是执行过度的。

[0143] 这些实施例清楚地说明了根据本发明调节该方法以确定循环时间的重要性,所述循环时间可用于获得对于给定脱附剂比率而言优化的性能,即同时获得纯度和对二甲苯收率的目标水平以及对于这些调节而言的最大生产率。