



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101253136 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 15

(21) 申请号 200680008039. 1

(22) 申请日 2006. 03. 14

(30) 优先权数据

0502621 2005. 03. 16 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2006/000557 2006. 03. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02006/097618 FR 2006. 09. 21

(73) 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

(72) 发明人 G · 霍蒂尔 S · I · 金

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 张轶东 段家荣

(51) Int. Cl.

C07C 6/12 (2006. 01)

C07C 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1072922 A, 1993. 06. 09,

US 6060634 A, 2000. 05. 09,

WO 9925791 A1, 1999. 05. 27,

审查员 赵凤阁

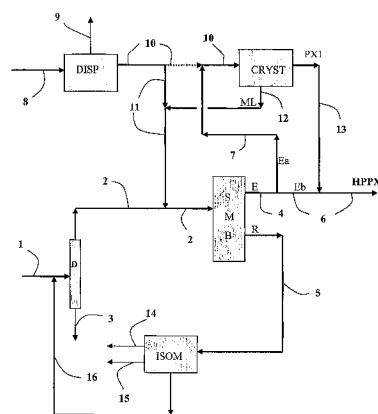
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

生产率提高的对二甲苯与苯联产方法

(57) 摘要

一种对二甲苯与苯的联产方法, 包括: 通过在模拟移动床 SMB 中吸附来分离第一进料以制备富含对二甲苯的提取物 E 和贫乏对二甲苯的至少一种残液 R; 通过选择性歧化反应将第二进料甲苯转化以制备苯和二甲苯; a) 在循环的开始, 在结晶装置中制备补充量的对二甲苯, 该结晶装置由得自歧化反应的二甲苯供料; b) 在循环结束时, 当吸附物已经老化时: 将蒸馏而得的提取物 E 分成第一馏分 Ea 和补充的第二馏分 Eb; 用料流 Ea 替换初始结晶的进料; 以及使二甲苯从歧化反应再循环到 SMB。本发明能够使对二甲苯和苯的生产在 SMB 吸收剂老化下得到维持。



1. 一种在设备中由主要包括二甲苯和乙苯的第一进料和主要包括甲苯的第二进料联合生产高纯度对二甲苯 HPPX 和苯的方法,该设备至少包括以下:

- 用于将甲苯选择性歧化成苯和二甲苯的装置;
- 用于对二甲苯结晶的装置;
- 用于模拟移动床吸附的 SMB 装置,包括至少一个含多个吸收剂床的色谱柱,该吸收剂对于对二甲苯、乙苯、间二甲苯和邻二甲苯具有不同的选择性,所述色谱柱采用解吸剂;

其中:

a) 在该方法的至少一个完整运行周期期间:

• 通过在所述模拟移动床吸附装置 SMB 中的模拟移动床吸附将包括至少部分所述第一进料的吸附进料分离,以制备富含对二甲苯的提取物 E* 以及贫乏对二甲苯并且含有邻二甲苯和间二甲苯的至少一种残液;

- 将所述残液进行蒸馏以回收基本上不含解吸剂的蒸馏而得残液 R;
- 将提取物 E* 进行蒸馏以回收基本上不含解吸剂的蒸馏而得的提取物 E;

b) 在该方法的所述运行周期的初始部分 IF 期间,制备的高纯度对二甲苯 HPPX 包括基本上所有蒸馏而得的提取物 E,在所述初始部分 IF 期间,结晶装置被停止或被主要供应至少一部分 C₈ 歧化料流,该料流主要包括二甲苯和多于 50% 重量的对二甲苯,其得自来自所述第二进料在所述选择性歧化装置中的转化的流出物;

c) 在该方法的所述运行周期的最后部分 FF 期间:

- 将所述第二进料在用于将甲苯选择性歧化成苯和二甲苯的装置中转化以制备苯和 C₈ 歧化料流,该料流主要包括二甲苯和多于 50% 重量的对二甲苯;
- 将大部分或全部所述 C₈ 歧化料流合并到吸附进料中;
- 将蒸馏而得的提取物 E 分成第一馏分 Ea 和补充的第二馏分 Eb;
- 为结晶装置主要供应 Ea 以制备更高纯度的对二甲苯 PX1 和母液 ML;
- 以及将 PX1 和所述补充的第二馏分 Eb 混合以制备高纯度的对二甲苯 HPPX;

其中所述高纯度对二甲苯 HPPX 具有至少 99.7% 的纯度。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该方法的所述运行周期的所述最后部分是补充该运行周期的初始部分的周期部分。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在所述运行周期的初始部分 IF 期间,所制得的高纯度 HPPX 是由全部蒸馏而得的提取物 E 构成的。

4. 根据权利要求 1-2 之一所述的方法,其中 Ea 占 E 的 10% -70%。

5. 根据权利要求 1-2 之一所述的方法,其中在所述运行周期的初始部分 IF 期间,给结晶装置提供结晶进料,该进料至少部分或全部由 C₈ 歧化料流构成。

6. 根据权利要求 1-2 之一所述的方法,其中在所述运行周期的初始部分 IF 期间,结晶装置没有运行。

7. 根据权利要求 1-2 之一所述的方法,其中在所述运行周期的所述最后部分 FF 期间, PX1 的纯度至少为 99.8%, Ea 和 Eb 的纯度小于 99.7%, 以及 HPPX 的纯度至少为 99.7%。

8. 根据权利要求 1-2 之一所述的方法,其中在该周期的最后部分 FF 期间的结晶进料的流速比在该周期的初始部分 IF 期间的结晶进料的流速高很多。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中与该周期的初始部分 IF 相比,该周期最后部分 FF

期间的结晶进料的流速至少是两倍。

10. 根据权利要求 1-2 之一所述的方法,其中至少部分或全部母液 ML 被再循环到吸附进料。

11. 根据权利要求 1-2 之一所述的方法,其中所述蒸馏而得的残液被提供给异构化装置以及至少部分所述异构化流出物被再循环和合并到吸附进料中。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中色谱柱产生含有乙苯、邻二甲苯和间二甲苯的第一残液 R1* 以及基本上不含乙苯而包括邻二甲苯和间二甲苯的第二残液 R2*,并且其中第一残液 R1 在蒸馏以基本上除去其含有的解吸剂之后被提供给气相中的第一异构化装置,以使至少部分乙苯转化成苯和 / 或二甲苯,以及第二残液 R2 在蒸馏以基本上除去其含有的解吸剂之后被提供给液相中的第二异构化装置,并且每种异构化流出物至少部分被再循环到吸附进料。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述蒸馏而得的残液 :R 或 R1 被提供给脱烷基的异构化装置以使至少部分乙苯转化成苯,并且该装置于是产出制得了苯,其一部分得自甲苯歧化装置,和其另一部分得自所述脱烷基的异构化装置。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中气相中的所述第一异构化装置是脱烷基的异构化装置,用来使至少部分乙苯转化成苯,而所述液相中的第二异构化装置是转化和非脱烷基的异构化装置,用来使至少大部分邻二甲苯和对二甲苯转化成含有 PX 的二甲苯混合物,以及制得了苯,其一部分得自甲苯歧化装置,而其一部分是得自脱烷基的异构化装置。

15. 根据权利要求 1-2 之一所述的方法,其中最初在二甲苯蒸馏柱中蒸馏第一进料,从该二甲苯蒸馏柱中取出包括大部分的间二甲苯、对二甲苯和乙苯以及至少部分的邻二甲苯的塔顶馏分,该塔顶馏分被合并到吸附进料中,以及取出包括 C₉-C₁₀ 烃和 / 或邻二甲苯的剩余部分的塔底馏分。

生产率提高的对二甲苯与苯联产方法

发明领域

[0001] 全球的对二甲苯产量已经以平均每年5%–6%稳定地递增了30年。对二甲苯(PX)的常规用途是生产对苯二甲酸、邻苯二甲酸酐和聚对苯二甲酸亚乙基酯(terephthalate polyethylene)树脂以提供合成纺织品、音频和视频盒式磁带,并且更普遍的是塑料材料。苯是石油化学中的另一种中间体,其具有许多用途,例如生产用于洗衣粉的直链烷基苯、生产环己烷等。本发明涉及一种用于由含有二甲苯的第一芳族进料和第二进料甲苯联合生产对二甲苯和苯的改进方法。

现有技术

[0002] 对二甲苯(PX)通常存在于来自催化重整和/或蒸汽裂化的C₈芳族馏分(含有8个碳原子)中。“对二甲苯的生产”指的是从这种复杂的C₈烃馏分(可能包括较小量芳族C₇和/或C₉烃和少量非芳族烃,例如C₈萘)中分离超过99%,例如至少99.7%重量的高纯度对二甲苯。

[0003] 两种方法或另外的方法步骤是已知的,其可加大芳族馏分中最初含有的对二甲苯的量:

[0004] a) 异构化作用,通常将邻二甲苯和间二甲苯转化成接近于热力学平衡的二甲苯混合物,优选地,采用也将乙苯转化的异构化作用。现有技术已经包含所述异构化作用的两种主要类型:

[0005] ● 还将大比例乙苯转化成二甲苯混合物的“转化”异构化作用,如美国专利US-A-6 369 287的申请人所述。通常,采用基于沸石(例如EUO类型)的催化剂,其包括铂并且在具有氢时起作用;

[0006] ● 脱烷基的异构化作用,常常采用在具有氢时起作用的含ZSM-5沸石的催化剂,并且在很大或较大程度上将乙苯转化成苯和乙烯(典型的是从氢到乙烷),例如专利US-A-4 163 028;US-A-4 132 790和US-A-4899 011中所述。按照惯例,如果多于30%的被转化的乙苯被脱烷基变成苯,则异构化作用被定义为脱烷基作用。通常,通过脱烷基作用可达到70%转化。

[0007] b) 此外,甲苯歧化反应(或歧化作用)成为二甲苯和苯,特别是可参考以下专利:US-A-4 052 476;US-A-4 007 231;US-A-4 011 276;以及论文“Selective toluene disproportionation process proven at Italian refinery(在意大利精练厂验证的选择性甲苯歧化反应方法)”Gorra F, Breckenbridge L L, Guy W M, Sailor R A, Oil and Gas Journal V90, 60–67(1992),关于通过称为MSTD或PX_{max}的方法将甲苯选择性歧化反应成对二甲苯,也可参考以下欧洲、美国和世界专利:EP-A-0 026 962;US-A-4 260 843;US-A-4 274 982;US-A-4 908 342;US-A-S 173 461和WO-A-93/1 7987。

[0008] 通常采用这两个加工步骤来增加对二甲苯总产量的本发明可采用现有技术已知的任何方法来进行异构化和歧化反应,并且不限于一种或多种所述方法。但是非常优选采用甲苯的选择性歧化反应。

[0009] 此外,可以采用脱烷基的异构化,当 C_8 芳族进料在数量方面是不足的时,通常优选转化异构化作用(成为二甲苯)。

[0010] 常规使用的用于制备对二甲苯的两种技术或方法(即分离),其单独使用或组合使用,是模拟移动床(SMB)吸附和结晶。

[0011] 所述众所周知的分离技术的第一种是采用在对二甲苯和其它二甲苯之间具有选择性吸附作用的吸收剂的模拟移动床吸附。也可参考以下专利:US-A-2 985 589(模拟逆流)或 US-A-4 402 832(模拟并流)。

[0012] 吸附设备通常包括至少一个并且通常是 2 个色谱柱,每个包括在闭合环路中互相连接的多个床。通常有至少两个注射点:一个用于进料,另一个用于解吸剂,以及有至少两个取出点:一个用于通常富含 PX 的提取物 E^* 并且另一个用于贫乏 PX 或没有 PX 的残液 R^* 。所述 4 个注射/取出点,其位置在时间上顺序变化,然后确定一个或几个吸附柱的 4 个功能区。

[0013] 然而,许多变化是可能的:

[0014] ●可采用富含 PX 的回流的补充注射;

[0015] ●也可通过不取出单一残液 R^* ,而是取出两个残液 $R1^*$ 和 $R2^*$ 而使用 5 个或更多个吸附区功能。在该情形中,残液 $R1^*$ 或中间体残液通常含有乙苯,而残液 $R2^*$ 通常含有邻二甲苯(OX)和间二甲苯(MX),因而取出 $R1^*$ 和取出 $R2^*$ 之间的区是乙苯吸附区。关于两种残液 $R1^*$ 、 $R2^*$ 的操作已经被描述在 US-A-6 838 588、US-A-6 841 714 和 US-A-6 828 470 中。

[0016] 在本发明上下文中,本领域已知的这些变化及其它可分别地使用或共同使用,并且本发明不限于其中的一种或多种。

[0017] 第二种已知的分离技术是结晶,其提供高纯度 PX 晶体和含有较低纯度 PX 的母液 ML。该结晶进料通常可以是来自模拟床吸附装置的流出物(这被称为混合工艺)或来自甲苯歧化反应装置的流出物。可以有一个或两个连续结晶区或甚至更多,可能处在不同的温度(例如高温($25^{\circ}\text{C}/+10^{\circ}\text{C}$)和低温($-50^{\circ}\text{C}/-70^{\circ}\text{C}$))。也可能进行母液的部分结晶和/或晶体的部分再熔化,在这点上可参考美国和法国专利 US-A-3 177 255;US-A-3 467 724;FR-A-2 739 375。该申请人的较后专利还描述了本发明有利地采用了的特定串联,包括放置用于甲苯的选择性歧化的装置,然后是与模拟移动床分离装置平行的结晶装置。然后它可能具有一个附加的优点:这由将结晶母液再循环到模拟移动床装置进料以省却蒸馏柱来提供,该模拟移动床装置在甲苯作为解吸剂下操作。

[0018] 在一种结晶作用中,通常具有 3 个步骤:1) 晶体制造(刮冷却管,在 CO_2 或丙烷蒸发下混合并减压,降膜);2) 过滤悬浮液中的晶体;3) 回收和洗涤晶体以除去残余母液。根据本发明,有可能采用利用降膜结晶技术的静态结晶器。这种类型的装置通常能够将对二甲苯的杂质量减少 10-15 倍。有可能使用几个并联和/或串联的模块。当对来自甲苯选择性歧化的二甲苯进行处理时,对二甲苯进料量通常约为 85%重量,因而在第一模块中可产出纯度通常在 98.5% -99%范围内的对二甲苯,以及在串联的第二模块中产出的纯度为 99.85% -99.9%。在第二模块中制得的母液可以被再循环到第一模块。

[0019] 所述变型和技术及其它,其在现有技术中是已知的(例如采用过滤和/或离心法的结晶器),在本发明上下文中可以被分别使用或共同使用,并且本发明不受约束于或限于其一种或多种。

[0020] 所述用于从芳族 C_8 化合物的混合物中分离对二甲苯的两种方法,其是通过模拟移动床层析法和结晶来进行的分离,可以被单独使用或组合使用,如申请人的以下论文所述,其名称为“Para-xylene production with the Eluxyl process: Debottlenecking with hybrid Eluxyl (采用 Eluxyl 工艺制造对二甲苯;利用混合 Eluxyl 消除薄弱环节)”by G Hotier A Methivier, March 2002, Proceedings of the AIChE Conference.

[0021] 为了满足对于对二甲苯的日益递增的需求,石油化学家寻求通过使该工艺的实施最优化来在现有设备中制造最大量的对二甲苯。除此之外,他们还在通过消除现有设备的薄弱环节或采用非常昂贵的新设备(通常产出至少 300000 吨/年并优选至少为 450000 吨/年的 PX)来扩大生产量之间作出选择。

[0022] 消除现有技术薄弱环节的操作通常使改良现有设备的主要元件成为必要,特别是 SMB 部分,其牵涉相当大的费用。

[0023] 石油化学家常常遇到存在的另一个问题,其往往会限制生产能力:该问题导致需要模拟移动床层析法设备在生产中在对二甲苯纯度大于 99.7% 下保持尽可能长时间。当模拟移动床分离装置中放置的分子筛(吸收剂)是新的时,该装置的典型工作情况是纯度约等于 99.85%,产量约等于 97.5%。最新的大尺寸装置,在等生产率和等产量下,由于吸收剂老化通常导致年纯度损失 0.025% - 0.1%。某些生产者必须在 6 年中将其分子筛更换多达 3 次。为了能够在所需的 99.7% 的纯度下继续操作其装置,有时候在等候新分子筛的新鲜批料递送时使产量下降到 80% 以下或使进料流速大大下降是必要的。在现有技术中没有令人满意地解决该问题,因此能够消除该问题的方法或技术方案有重要意义,其使该操作能够延长几个月。

[0024] 本发明的简要说明

[0025] 第一方面,本发明通过以不同的方式操作现有设备来提供一种用于提高对二甲苯产量的改进的对二甲苯的生产方法。

[0026] 第二方面,本发明提供一种用于限制由于吸收剂超时而自然和/或偶然老化引起的产量下降的方法。

[0027] 第三方面,本发明是一种实现消除薄弱环节的方法,特别是大约 20% - 25% 的追加产量,这是在对现有设备有限的改型下,通常是通过重新使用所有主要装置和增加有限量的装置来进行的。

[0028] 本发明方法通常采用高纯度 PX 生产,其并行采用模拟移动床 SMB 吸附和来自甲苯选择性歧化的流出物结晶。

[0029] 本发明的基本特征之一是在 SMB 的功能由于吸收剂老化而下降时,将蒸馏而得的提取物 E 的馏分 Ea 替代到初始进料中用于结晶,以产生实际上纯的结晶对二甲苯并因此补偿 SMB 提取物 E 超时而纯度下降,于是其纯度可下降到所需值以下。然后吸附和结晶装置部分串联运行(并且如混和配置不是全部串联)。

[0030] 有利地,来自选择性歧化的富含 PX 的二甲苯然后被再循环到 SMB,它改进了其功能并且加大了其供给流速。由给高纯度料流提供的结晶,也具有改进的功能并且可在流速增加很大下运作,吸附残液通常被异构化然后再循环。

[0031] 本发明允许在吸收剂老化时保持 PX 和苯的高产量。

[0032] 因此本发明的优选实施方式采用四种基本装置:吸附(SMB)、结晶、异构化、选择

性歧化。这 4 种装置已经用于某些石化产品复杂情况。

[0033] 在所述复杂情况的某些方面,已经存在用于将甲苯非选择性歧化成苯和二甲苯的装置,为了将所述装置改造成选择性歧化装置,改变催化剂通常能够满足需要。这导致变得富含 PX 的流出物的组成发生有利的变化。

[0034] 根据本发明,按照惯例,当来自歧化反应的流出物在 C_8 歧化馏分内具有浓度至少为 50% 重量(通常达到约 85%)的对二甲苯时,使用术语“选择性歧化”。选择性特征(对于 PX)基本上取决于催化剂的选择。

[0035] 如果该复杂情况不包括结晶,还必须安装以下这种装置,其通常适合于来自选择性歧化的分馏流出物(C_8 馏分)的流速。在所有情形中,本发明实现了消除薄弱环节而不需要大量投资,例如安装新的 SMB 吸附装置或对现有 SMB 装置进行相当大的改良。

[0036] 本发明的详细说明

[0037] 如下采用的该方法术语“运行周期”表示对二甲苯的生产周期,其中吸收剂(SMB 的吸附剂)在周期开始是新的,并且在 SMB 设备于周期结束时停止的地方用新吸收剂替换当时所用的旧的吸收剂。因此,该吸收剂在周期的开始和结束之间不断地老化。

[0038] 本发明提出了在一种设备中由主要包括二甲苯和乙苯的第一进料和主要包括甲苯的第二进料联合生产高纯度对二甲 HPPX 和苯的方法,该设备至少包括以下:

[0039] ●用于将甲苯选择性歧化成苯和二甲苯的装置;

[0040] ●用于对二甲苯结晶的装置;

[0041] ●用于模拟移动床吸附的 SMB 装置,包括至少一个含多个吸收剂床的色谱柱,该吸收剂对于对二甲苯、乙苯、间二甲苯和邻二甲苯具有不同的选择性,所述色谱柱采用解吸剂;

[0042] 其中:

[0043] a) 在该方法的至少一个完整运行周期期间:

[0044] ●通过在所述模拟移动床吸附装置 SMB 中的模拟移动床吸附将包括至少部分所述第一进料的吸附进料分离,以制备富含对二甲苯的提取物 E^* 以及贫乏对二甲苯并且含有邻二甲苯和间二甲苯的至少一种残液(R^* , $R2^*$);

[0045] ●将所述残液(R^* , $R1^*$, $R2^*$)进行蒸馏以回收基本上不含解吸剂的蒸馏而得残液(R , $R1$, $R2$);

[0046] ●将提取物 E^* 进行蒸馏以回收基本上不含解吸剂的蒸馏而得的提取物 E ;

[0047] b) 在该方法的所述运行周期的初始部分 IF 期间,制备的高纯度对二甲苯 HPPX 包括基本上所有蒸馏而得的提取物 E ,在所述初始部分 IF 期间,结晶装置被停止或被主要供应至少一部分 C_8 歧化料流,该料流主要包括二甲苯和多于 50% 重量的对二甲苯,其得自来自所述第二进料在所述选择性歧化装置中的转化的流出物;

[0048] c) 在该方法的所述运行周期的最后部分 FF 期间:

[0049] ●将所述第二进料在用于将甲苯选择性歧化成苯和二甲苯的装置中转化以制备苯和 C_8 歧化料流,该料流主要包括二甲苯和多于 50% 重量的对二甲苯;

[0050] ●将大部分或全部所述 C_8 歧化料流合并到吸附进料中;

[0051] ●将蒸馏而得的提取物 E 分成第一馏分 Ea 和补充的第二馏分 Eb ;

[0052] ●然后为结晶装置主要供应 Ea 以制备纯度增加的对二甲苯 PX1 和母液 ML;

[0053] ●以及将 PX1 和所述补充的第二馏分 Eb 混合以制备高纯度的对二甲苯 HPPX。

[0054] 通常,该方法运行周期的最终部分是补充运行周期初始部分的周期部分。

[0055] 一般,在运行周期的初始部分 IF 期间,产出的高纯度对二甲苯 HPPX 是由全部蒸馏而得的提取物 E 组成的,因而该对二甲苯通常具有必需的纯度,最普遍至少为 99.7%,例如至少为 99.8%。

[0056] 当由于吸收剂的老化, E 的纯度降低并且趋于可接受的极限时,料流 E 的馏分 Ea 被送至结晶步骤。由于结晶进料已经非常纯(通常在 99.4% -99.7% 范围内),所得结晶对二甲苯几乎是纯的(大于 99.8% 并且通常大于 99.9%) 并且能够补偿直接合并到 HPPX 的料流 Eb 的纯度不足。Ea 通常占 E 重量的 10% -70%, 并且一般占 15% -45%。

[0057] 通常,在所述运行周期的最终部分 FF 期间, PX1 的纯度至少为 99.8%, Ea 和 Eb 的纯度小于 99.7% 以及 HPPX 的纯度至少为 99.7%。

[0058] 根据该方法的第一特性变化,在运行周期的初始部分 IF 期间,将由至少部分或全部 C₈ 歧化料流组成的结晶进料供应到结晶装置。然后该结晶装置处于运行中, 给其供应对二甲苯浓度通常接近于 85% 重量的 C₈ 歧化化合物。其生产出典型浓度至少为 99.7% 的对二甲苯 PX1, 给其补充用蒸馏而得的提取物 E 以构成高纯度的对二甲苯 HPPX。当开始进行最终运行模式 (FF) 时, 结晶进料 (PX 的典型浓度接近于 85% 重量的歧化 C₈) 通常被转到模拟移动床的吸附 SMB, 这使得 SMB 进料富含 PX, 其改进了运行(产量和 / 或纯度)。

[0059] 在该方法的第二特性变化方面,在运行周期的初始部分 IF 期间,该结晶装置没有处于运行中,当市场上苯过剩时或苯的普通升级没有独立地证明歧化反应和结晶的累积运行费用是合算的时,采用该变化是有利的。在周期结束时,这种情形得到改善,因为将通常具有高纯度的 PX (例如 85%) 的歧化 C₈ 的供应,使 SMB 进料富含 PX 并因此可产出更多 PX 和 / 或改进其在 SMB 出口的纯度。

[0060] 一般而言,歧化 / 结晶装置运转可产出苯和产出补充的对二甲苯和 / 或具有较高纯度的对二甲苯两者,这意味着循环周期可以被延长,同时维持给定的产量。

[0061] 通常,结晶进料的流速在该周期最后部分 FF 期间比在该周期初始部分 IF 期间高得多。与在该周期初始部分 IF 期间相比,在该周期最后部分 FF 期间的结晶进料流速通常至少增加了 50%, 或可能甚至是两倍或更多。这是由于结晶进料的纯度非常高。特别是其可容许运行采用两个并行的结晶阶段代替两个串联的结晶阶段。此外,可经常避免结晶的 PX 部分重熔,因为它已经具有非常高的纯度,它节省了运行时间并因此加大了生产能力。

[0062] 有利地,至少部分或通常全部母液 ML 被再循环到吸附进料,其使得更多 PX 能够被回收。

[0063] 通常,实施该方法的设备,其构成本发明的另一方面,还包括至少一个被供应蒸馏所得的反应物 (R, R1, R2) 的异构化装置,并且至少部分异构化流出物(来自其 C₈ 馏分)被回收并且合并到吸附进料。

[0064] 根据本发明的又一特征,色谱柱(或具有两个色谱柱的 SMB 装置)产出含有乙苯、邻二甲苯和间二甲苯的第一残液 R1* 以及基本上不含乙苯并且含有邻二甲苯和间二甲苯的第二残液 R2*, 第一残液 R1, 在蒸馏以基本上除去其含有的解吸剂之后,被提供给气相中的第一异构化装置以将至少部分乙苯转化成苯和 / 或二甲苯,第二残液 R2, 在蒸馏以基本上除去其含有的解吸剂之后,被提供给液相中的第二异构化装置,并且每种异构化流出物

的至少部分被再循环到吸附进料。

[0065] 因此脱烷基的异构化的用途是更普遍的（具有 1 或 2 种残液）。由此将蒸馏而得的残液（R, R1）供给脱烷基的异构化装置以使至少部分乙苯转化成苯，以及该装置于是产出苯，其一部分得自甲苯歧化装置和其另一部分得自脱烷基的异构化装置。

[0066] 当采用两种残液和两个异构化装置时，在气相中的第一异构化装置（R1）通常是脱烷基的异构化装置，用来将至少部分乙苯转化成苯，以及在液相中的第二异构化装置（R2）通常是转化和非脱烷基的异构化装置，用来将邻二甲苯和间二甲苯的至少大部分转化成含有 PX 的二甲苯混合物（通常接近于热力学平衡），以及制得了苯，其一部分得自甲苯歧化装置而其另一部分得自脱烷基的异构化装置。由此第二异构化装置的液相可增加对二甲苯的量。当所述 PX 生产最大化时，第一异构化装置可以还是转化的和非脱烷基的。

[0067] 通常，异构化流出物并不全部被再循环到吸附装置。一般，基本上芳族的异构物的各种成分（特别是苯和含有丙烷、丁烷的轻质化合物）是通过蒸馏而被分离的，并且仅基本上芳族的 C₈ 馏分被再循环。

[0068] 经常地，第一进料最初在二甲苯蒸馏柱中被蒸馏，从该二甲苯蒸馏柱取出塔顶馏分，该塔顶馏分包括大部分的间二甲苯、对二甲苯、乙苯和至少部分的邻二甲苯，其塔顶馏分是被合并到吸附进料，以及塔底馏分包括 C₉-C₁₀ 烃和 / 或邻二甲苯的剩余部分。

[0069] 附图说明

[0070] 图 1 示出了实施本发明方法的设备简化流程图，其表示生产周期开始时各种料流的典型运动（在该周期的 IF 部分期间运动模式“筛寿命开始”）。

[0071] 图 2 示出了实施本发明方法的设备简化流程图，其表示生产周期结束时各种料流的典型运动（在该周期的 FF 部分期间（运动模式“筛寿命结束”））。

[0072] 现参考图 1（周期开始）：

[0073] 图 1 的流程图示出了进料的初始蒸馏（D）、用于模拟移动床吸附的装置（SMB）、异构化装置（ISOM）、用于甲苯的选择性歧化的装置（DISP）以及用于对二甲苯结晶 PX 的装置（CRYST）。

[0074] 第一芳族进料，其包括二甲苯和通常较少的 C₉/C₁₀ 馏分，经路线 1 进入蒸馏（D），将其与在管线 16 中移动的异构物相混合，然后被分馏成经管线 2 离开的塔顶馏分，其包括大部分的 PX、MX、乙苯 EB 和至少部分 OX。C₉/C₁₀ 烃料和 OX 的剩余部分流经管线 3 离开柱底。由来自管线 11 的料流补充的塔顶馏分供给模拟移动床吸附（SMB），后者通常作为模拟逆流和至少 4 个吸附区。所采用的解吸剂（其进入 SMB 的入口未被示出）可以是甲苯或对二甲苯，或任何其它的选择性溶剂。提取物 E* 离开 SMB 装置，将其蒸馏（未示出）以除去溶剂，将其再循环，以及经管线 4 制备蒸馏而得的提取物 E。残液 r* 也离开并且被蒸馏（未示出）以除去溶剂，将其再循环，以及经管线 5 制备蒸馏而得的残液 R。

[0075] 在周期开始，蒸馏而得的提取物 E 通常全部在管线 6 中移动（E = Eb, Ea = 0；并且管线 7 是空的）。当吸收剂是新的时，所述提取物 E 通常纯度为 99.85% 并且所得收率为 97%。然后将 E 与管线 13 中移动的结晶流出物 PX1（结晶的对二甲苯，从母液 ML 中分离出来，通常将其清洗和重熔，典型纯度为 99.7% - 99.8%）混合，然后得到高纯度对二甲苯 HPPX。也可能通过加大 SMB 的流速来运行以制得数量增加的 PX（提取物 E），其纯度正好令人满意，例如为 99.7% - 99.75%。

[0076] 含有 OX、MX 和 EB 的蒸馏而得的反应物 R 供给异构化,通常经管线 5 脱烷基的 (ISOM),蒸馏之后经管线 14 产出少量的不可冷凝的轻质产品和经管线 15 产出苯。甲苯也可作为混合物经管线 15 或独立的管线 (未示出) 排出。含有对二甲苯 (异构物) 的 C_8 化合物经管线 16 被再循环到柱 D 的入口。经常地,所述异构物的再循环经受预先土处理 (earth treatment),未示出,以除去存在的微量烯烃。

[0077] 经管线 8 还将甲苯进料提供给装置 (DISP) 而使甲苯选择性歧化为苯和二甲苯 (主要是 PX)。在将流出物蒸馏 (几个蒸馏柱) 之后,将未反应甲苯再循环 (经未示出的管线),经管线 9 排出苯,而富含 PX 的 C_8 馏分 (约 85% 重量) 经管线 10 被传送到结晶装置 (CRYST)。所述装置产出高纯度 PX (足够纯,例如 99.7% -99.85%) 以及经管线 12 然后经 11 再循环到该装置 (SMB) 的母液 ML。

[0078] 如图 1 中所示,在周期开始 (新鲜吸收剂具有最大效力) 时,该设备以最大量和 / 或首先并行得自装置 (SMB) 的纯度产出高纯度 PX、HPPX,然后其蒸馏而得的提取物的纯度通常超过或接近于 99.7%,并且其次,其得自结晶装置。因此与 E 的流速相比, PX1 的流速通常为 E 的 8% -40%,优选 10% -25%。

[0079] 图 2 表示周期结束时各种料流的典型循环,当吸收剂用旧了而具有有限的效力和 / 或选择性时,导致 E 纯度下降 (有限的) 到 99.7% 重量以下,例如约为 99.45% -99.7% 重量。在此情形中,料流 E 被分成经管线 7 再循环到结晶 (CRYST) 的 Ea,以及连续形成 HPPX 馏分的补充的料流 Eb,但是以比周期开始时更小的比例。

[0080] 因为结晶进料的纯度非常高,所述进料的流速可以得到极大地增加,并且 PX1 的纯度可以非常高,例如为 99.9% -99.99%,并且产量高。由此制得较高纯度的对二甲苯 (PX1),其补偿 Eb 纯度的下降,被直接合并到 HPPX 并且具有至少保持在 99.7% 的纯度。为了将结晶冷却装置的费用减至最少,可以在周期结束时稳定地增加 Ea,以保证对于 HPPX 纯度来说刚好足够的流速 Ea 正好是所要求的 (例如 99.7%)。

[0081] 由此本发明可保持目标纯度而不用必须停止 SMB 装置,包括当来自所述装置的提取物纯度下降到目标值以下时。

[0082] 因为 Ea 被送至结晶进料,部分或全部的 C_8 歧化流出物经管线 11 返回吸附步骤 (SMB)。因此 SMB 进料具有浓度增加了的 PX,提高了生产率和 / 或蒸馏而得提取物 E 的纯度。这也可加大 SMB 供给的流速。

[0083] 由此,本发明在周期结束时可制得大量的纯度很高的产品,而不必显著地降低 HPPX 产量。

[0084] 凭借对现有设备有限的改进,例如改变歧化催化剂和 / 或增加结晶步骤,本发明可充分地消除现有设备的薄弱环节,该设备没有这些装置,不用必须对于最昂贵的装置 (SMB) 进行改良或倍增。

[0085] 在不背离本发明范围的情况下,本领域技术人员可采用许多变型,特别是,可采用两种残液 R1* 和 R2* 代替一种,和 / 或乙苯非烷基化异构装置和 / 或结晶装置的各种配置,等等来使用装置 (SMB)。

[0086] 本发明的保护范围还包括采用具有较小差异的操作,例如:在周期开始 (IF) 时,将提取物的较少成分送至结晶 (与选择性歧化二甲苯的主要进料相混合) 或在周期结束时将选择性歧化二甲苯的较少成分送至结晶步骤 (与主要进料 Ea 相混合)。

[0087] 实施例

[0088] 实施例 1, 根据现有技术

[0089] 实施例 1 方法中的设备与图 1 所示相对应, 并且包括一种 SMB 装置, 其具有单一一种残液和脱烷异构化作用。但是, 如所述图中虚线所示的管线 (管线 7 和管线 11 的第一部分) 不包括在该设备中。

[0090] 在周期的开始和结束之间, 流程图保持相同, 但是第一进料流速下降, 以及离开 SMB 的 PX 产品 (其在周期结束时显著减少) 能够保持所需的对二甲苯最小纯度 (99.7%)。SMB 的产量也与苯产量一起下降。

[0091] 表 1 示出了图 1 中所引用的各种料流在周期开始 (新鲜的吸收剂) 时的物料平衡 (以吨数 / 每小时计), 以及表 2 示出了相同的物料平衡, 但是在周期结束时 (使用过的吸收剂, 在其正要更换之前)。采用以下缩写词: PX = 对二甲苯; OX = 邻二甲苯; MX = 间二甲苯; EB = 乙苯; T = 甲苯; BZ = 苯; LPG = C₄/C₃, 以及可能少量 C₂ 和 C₁。

[0092] 表 1

[0093]

周期开始	进料 1	SMB 入口	R	E	Ea	进料 2	出口 DISP	入口 CRYST	PX1	ML	HPPX	出口 ISOM
EB	17	22.4	22.3	-	-	-	-	-	-	-	-	5.4
PX	19.6	90.8	2.7	88.1	-	-	17	17	11.9	5.1	100	66.1
MX	40	177	177	-	-	-	2	2	-	2	-	135
OX	20.4	90.2	90.2	-	-	-	1	1	-	1	-	68.8
T	-	-	-	-	-	42	-(*)	-	-	-	-	-
BZ	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	12.4
LPG 和损失	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	4.6
合计	97	380.4	292.3	88.1	0	42	42	20	11.9	8.1	100	292.3

[0094] (*) 在使未转化的甲苯再循环之后, 每通过一次的转化通常是 30%。在周期开始时蒸馏而得的提取物 E 的纯度是 99.85%, 具有 97% 的高收率 (在 5 SMB 处)。

[0095] 表 2

[0096]

周期结束	进料 1	SMB 入口	R	E	Ea	进料 2	出口 DISP	入口 CRYST	PX1	ML	HPPX	出口 ISOM
EB	13.6	17.89	17.89	-	-	-	-	-	-	-	-	4.29
PX	15.68	78.37	6.27	2.1	-	-	17	17	11.9	5.1	84	57.59
MX	32	151.53	151.53	-	-	-	2	2	-	2	-	117.53
OX	16.32	77.26	77.26	-	-	-	1	1	-	1	-	59.94
T	-	-	-	-	-	42	-(*)	-	-	-	-	-
BZ	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	9.88
LPG 和损失	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	3.72
合计	77.6	325.05	252.95	72.1	0	42	42	20	11.9	8.1	84	292.3

[0097] 可见在周期结束时, 由于吸收剂老化, 第一进料 (以及因此来自蒸馏柱 D 的塔顶馏分) 的供给速度不得降低约 20% 以保持提取物的最小纯度 99.7%。类似地, 来自 SMB 的

PX 产量下降,由 97%降至 92%。这导致总产量 (HPPX) 下降为 16%,这是一个大的下降。此外,进料减少引起苯的总产量下降约 8%。

[0098] 实施例 2,根据本发明

[0099] 在周期开始时的运行与现有技术是相同的,相比之下,在周期结束时(例如一旦精制提取物 E 的纯度接近 99.7%,则第一和第二进料流速恒定),向结晶步骤的供给被 E 的馏分 Ea 替代,以及 C₈ 歧化馏分被送至 SMB 供应,这改善了其运行,因为它富集了来自 SMB 的总进料的 PX。

[0100] SMB 供给流速可因此被增大,并因此物料平衡如下:

[0101] 表 3

[0102]

周期 结束	进料 1	SMB 入口	R	E	Ea	进料 2	出口 DISP	入口 CRYST	PX1	ML	HPPX	出口 ISOM
EB	17	22.4	22.3	0.08	0.03	—	—	0.03	—	0.03	0.05	5.4
PX	19.6	106.8	3.2	103.64	39.86	—	17	39.86	36.01	3.85	99.78	66.4
MX	40	177.6	177.4	0.22	0.09	—	2	0.09	—	0.08	0.15	135.5
OX	20.4	90.55	90.4	0.11	0.04	—	1	0.04	0.01	0.04	0.07	69.1
T	—	—	—	—	—	42	—(*)	—	—	—	—	—
BZ	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	12.3
LPG 和 损失	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	4.6
合计	97	397.35	293.3	104.05	40.02	42	42	40.02	36.02	4	100.05	293.3

[0103] 因此,可以看到本发明可在周期结束时保持相同的产量,既没有对二甲苯也没有苯的损失。这构成了相对于现有技术的主要优点,对二甲苯 HPPX 的纯度,其在周期开始时大于 99.7%,在周期结束时下降倒退到要求的值 99.7%。

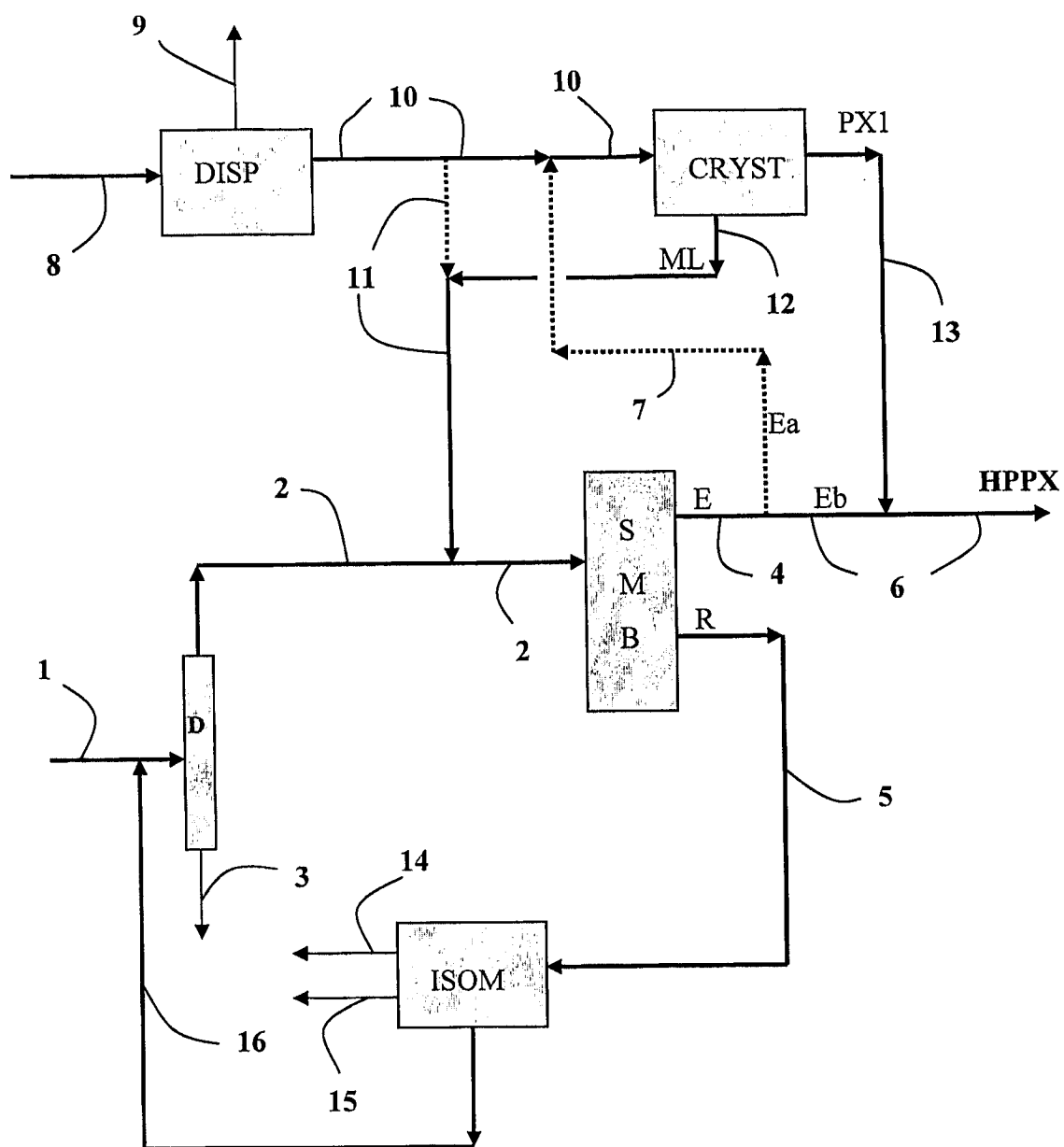


图 1

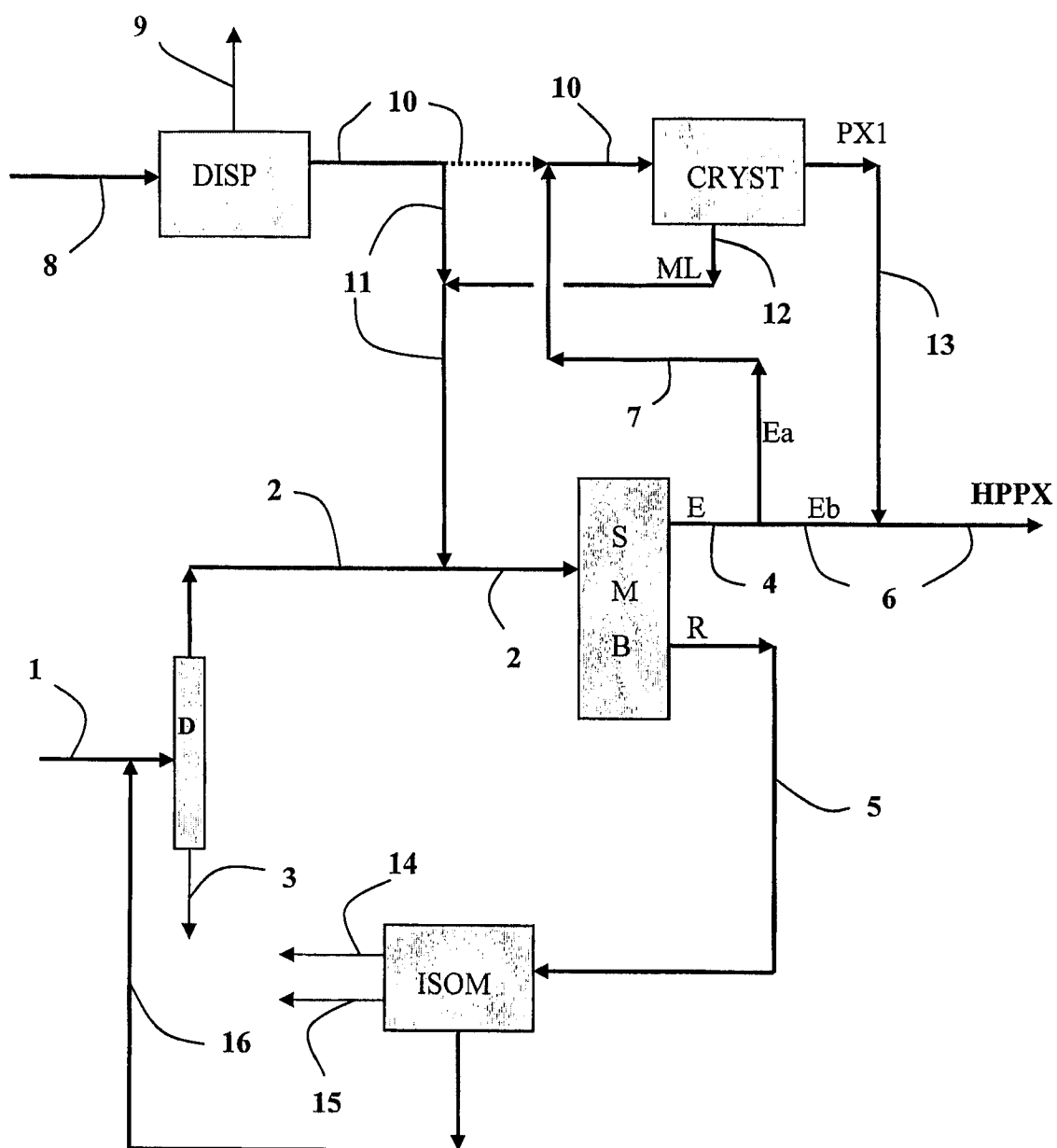


图 2