



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I622572 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：102134542

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl. : C07C2/66 (2006.01)

C07C4/18 (2006.01)

C07C7/08 (2006.01)

C07C15/08 (2006.01)

(30)優先權：2012/10/10 美國

61/711,934

2013/03/14 美國

13/830,189

(71)申請人：G T C 科技美國有限責任公司 (美國) GTC TECHNOLOGY US, LLC (US)
美國(72)發明人：金衛華 JIN, WEIHUA (CN)；丁忠義 DING, ZHONGYI (US)；奎透 莫西亞
CRETOIU, MIRCEA (US)；簡特里 約瑟夫 C GENTRY, JOSEPH C. (US)；拉克
哈特 馬克 LOCKHART, MARK (US)；夏姆庫瑪 卡蘭伯 SHYAMKUMAR,
CALAMBUR (IN)；王平綈 WANG, PINTI (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 6004452

審查人員：謝敏哲

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：2 共 15 頁

(54)名稱

用於自媒裂煙類獲得芳香煙的方法及系統

PROCESSES AND SYSTEMS FOR OBTAINING AROMATICS FROM CATALYTIC CRACKING
HYDROCARBONS

(57)摘要

揭露用於自媒裂煙類，特別是 C₄ 及 C₅₊流，製造二甲苯之方法及處理。每一處理步驟可針對自一相對較不昂貴的原料之高對二甲苯產率的整體目的作修整。

Methods and processes for producing paraxylene from catalytic cracking hydrocarbons, particularly C₄ and C₅₊ streams, are disclosed. Each of the processing steps may be tailored to the overall objective of high paraxylene yield from a relative inexpensive feedstock.

指定代表圖：

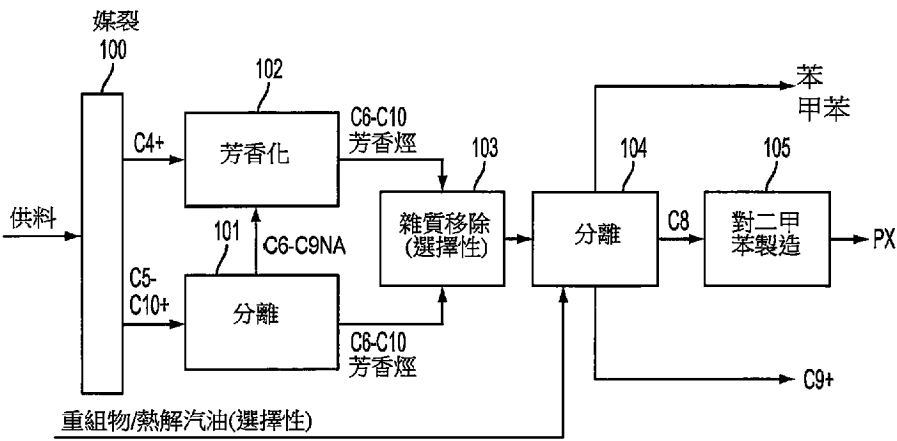


圖 1

符號簡單說明：

- 100 . . . 煤裂區
- 101 . . . 分離區段
- 102 . . . 芳香化區段
- 103 . . . 雜質移除區段
- 104 . . . 第二分離區段
- 105 . . . 對二甲苯製造區段

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於自媒裂烴類獲得芳香烴的方法及系統/ PROCESSES AND SYSTEMS FOR OBTAINING AROMATICS FROM CATALYTIC CRACKING HYDROCARBONS

【技術領域】

相關申請案之對照參考資料

[0001]本申請案主張於2012年10月10日提申之美國臨時專利申請序號第61/711,934號案之基於 35 U.S.C. § 119(e)的利益，此案係如同在此被完整提出般在此被完整併入以供參考。

[0002]本發明係有關於用於自媒裂烴類獲得芳香烴的方法及系統。

【先前技術】

發明背景

[0003]二甲苯異構物，鄰二甲苯(OX)、間二甲苯(MX)，及對二甲苯(PX)，及乙苯(EB)係自重組方法或其它石化方法之C₈芳香烴。經純化之個別二甲苯產物係大規模作為工業溶劑及許多產物之中間物。最重要異構物，PX，係用於製造對苯二甲酸(TPA)及對苯二甲酸二乙酯(DMT)，此等係用於製造纖維及聚對苯二甲酸乙二酯(PET)瓶。於此等應用，高純度(>99.7%)PX係必需。對於高純度PX之要求於過去數年來係大量增加以符合快速成長之市場。

[0004]用於芳香烴及對二甲苯製造之傳統原料係煤重

組(重組物)或熱解(熱解汽油)。煤裂或流體煤裂(FCC)，包含各種變化，諸如，DCC、高裂解度FCC(HS-FCC)、殘餘物FCC(RFCC)，係製造燃料、輕烯烴，及一相似之富C₆至C₁₀芳香烴流，稱為煤石油腦、催化石油腦，或FCC汽油，之另外已知方法。

[0005]直到最近，精煉者未考慮到自FCC汽油回收芳香烴，因為萃取技術對於供料中具有烯烴或硫雜質會無作用。具有一種已知技術係特別設計用於藉由萃取進行此操作，其能直接回收芳香烴，同時使富烯烴部份以萃餘物去除。硫物種亦萃取於芳香族部份內，其係於下游雜質移除步驟於無烯烴中移除。

[0006]有一種已知技術，即，芳香族化，取得烯烴流，與鏈烷或其它型式之烴流，及製造BTX(苯、甲苯，及二甲苯)。此方法技術會取C₄-C₈範圍之任何烯烴組份作為製造芳香烴之供料。副產物係輕鏈烷及LPG廢氣。

[0007]已知藉由甲苯及/或苯之甲基化製造二甲苯，例如，於觸媒上使用甲醇使甲苯甲基化。原料可為甲苯、苯，或甲苯與苯之混合物，或一熱解汽油原料，或一重組物原料，且甲基化產物具有比原料之對二甲苯含量更高之對二甲苯含量。

[0008]具有產業上已知之其它二甲苯形成技術，其係使用苯、甲苯、C₉-C₁₀芳香烴，或此等之組合作為原料。此等之例子係苯/C₉-C₁₀轉烷化、甲苯/C₉-C₁₀轉烷化、苯/甲苯/C₉-C₁₀轉烷化、甲苯不均化反應(TDP)、選擇性甲苯不均化

反應(STDP)。

[0009]迄今，此項技藝未揭露一種用於自輕煤裂烴類及煤石油腦製造對二甲苯之實際方法。此外，上述方法尚未被整合成產生優於個別操作此等方法之重大優點，包含較高二甲苯產率及較低能量消耗，之一單一系統。

[0010]於本發明，揭露一種改良式方法，其使用輕及重烴類作為原料，特別是來自煤裂單元之輕及重烴類，於實施列中係包含提供優於皆知系統之重大優點的各種流體及方法之組合。

【發明內容】

發明概要

[0011]於各種實施例，揭露用於自煤裂烴類製造對二甲苯。此方法包含：1) 一使 C_5 及 C_{10} 與 C_5 煤石油腦分離之分離區段，其亦包含一使 C_6 - C_9 非芳香烴與 C_6 - C_9 芳香烴分離之萃取區；2) 一自含有大量烯烴之 C_4 - C_9 非芳香烴(或一子集)形成芳香烴之芳香化區段；3) 提供一選擇性之雜質移除區段，以使芳香烴被送至下游方法前被清洗；4) 一第二分離區段，其分離 C_6 - C_7 、 C_8 、 C_9 流及分離 C_6 - C_7 或 C_6 - C_8 流中之非芳香烴，產生高純度芳香烴，作為最終產物或作為用於下游對二甲苯製造區段或二甲苯形成方法之原料；5) 一二甲苯製造區段，其包含對二甲苯分離區及二甲苯異構化區。對二甲苯分離區可使用結晶化方法或吸附方法或此等之組合製造高純度對二甲苯。二甲苯異構化區可使用EB-去烷型觸媒或EB-異構化型觸媒使EB轉化成苯或二甲苯；

6)選擇性地包含一二甲苯形成區段，其包含一或多個下列方法：苯甲基化、甲苯甲基化、苯/甲苯甲基化、苯/C₉-C₁₀轉烷化、甲苯/C₉-C₁₀轉烷化、苯/甲苯/C₉-C₁₀轉烷化、甲苯不均化反應(TDP)、選擇性甲苯不均化反應(STDP)。

【圖式簡單說明】

圖式簡要說明

[0012]為更完全瞭解本揭露內容及其優點，現將參考下列說明，其係結合附圖說明本揭露內容之特別實施例，其中：

[0013]圖1顯示依據本發明一實施例之自媒裂C₄-C₁₀₊流且選擇性包含重組物及熱解汽油原料之一例示對二甲苯製造系統；且

[0014]圖2顯示依據本發明一實施例自媒裂C₄-C₁₀₊系統且選擇性包含重組物及熱解汽油原料及用於另外對二甲苯製造之另外二甲苯形成系統之一例示對二甲苯製造系統。

【實施方式】

例示實施例之詳細說明

[0015]於下列說明，諸如特別之原料、數量、溫度等之某些細節被闡述以提供完整瞭解此處揭露之本實施例。但是，對熟習此項技藝者顯而易見的是本揭露內容可在無此等特別細節下實施。於許多情況，含有此等考量等之細節已被省略，因為此等細節對於獲得完整瞭解本揭露內容並不需要且係於熟習此項技藝者之技藝內。

[0016]流體媒裂係用於石油煉之最重要轉化方法。其被

廣泛用於使石油粗油之高沸點高分子量烴部份轉化成更有價值之汽油、烯烴氣體，及其它產物。對於不同目的，具有此技術之不同變型，且具有一趨勢係增加裂解度以增加自此系統之丙烯產率。因對於丙烯之快速成長的全球需求驅使，高裂解度FCC係打算增加烯烴產率。當此等單元於高裂解度操作時，丙烯產率從傳統FCC之3-5%增至15-28%。於高裂解度FCC操作，經裂解之石油腦產物中之芳香烴含量係50-70%，其適於芳香烴回收，但其含有大量噻吩硫雜質，且係高烯烴。例如，Sinopec/Shaw之深度煤裂(DCC)使用重烴原料，諸如與DAO摻合之VGO、VR或VGO，製造輕烯烴(乙烯、丙烯，及丁烯)、LPG、汽油，及中間蒸餾物等。

[0017]因為與芳香烴形成之窄沸組份及共沸物，芳香烴無法藉由傳統蒸餾以高純度直接回收。因此，芳香烴典型上係藉由一選擇性溶劑萃取而回收。此可藉由液-液萃取或藉由萃取蒸餾完成。萃取蒸餾提供較佳設備經濟性及靈活性，且對於BTX純化一般係較佳。

[0018]直至最近，精煉者未考慮到自FCC汽油回收芳香烴，因為萃取技術對於供料中具有烯烴或硫雜質會無作用。新技術係特別設計用以藉由萃取進行此操作，其能直接回收芳香烴，同時使富烯烴部份以萃餘物去除。硫物種亦被萃取於芳香族部份內，其於無烯烴中藉由加氫處理而移除。因此，具有極少之氫消耗且無辛烷損失。氫化單元係遠小於傳統，且可為一簡單HDS設計或其它裝置。來自

萃取單元之萃餘物可於傳統苛性單元中甜化，或直接用於汽油中。但是，萃餘物流含有大量烯烴，且係一用於製造芳香烴之芳香化方法的理想原料。

[0019] 芳香化方法採用烯烴流且製造BTX，具有約供料中烯烴濃度之芳香烴產率。此方法技術會採用C₄-C₉範圍之任何烯烴組份作為製造芳香烴之供料。副產物係經鏈烷及LPG廢氣。此單元可採用FCC C₄及C₅餾分與來自如上所述之煤裂石油腦萃取單元之C₆-C₉萃餘物作為添加至另一芳香烴增加之供料。

[0020] 於圖1例示之方法，煤裂石油腦(C₅+流)係先送至一分離區段101，於其中，C₅及C₁₀+流係藉由蒸餾與其餘物分離。然後，C₆-C₉流被送至萃取區，使非芳香烴與芳香烴分離。萃取區可使用萃取蒸餾方法或液-液萃取方法。來自煤裂單元之C₄流及來自分離區段101之C₆-C₉非芳香烴與其它富烯烴原料(選擇性)被送至芳香化區段102製造芳香烴。芳香化區段可含有一個反應器或多數個反應器，且其等可為固定床反應器或連續再生(CCR)型反應器系統。

[0021] 來自分離區段101及芳香化區段102之芳香烴被送至一雜質移除區段103，其可選擇性依存在於至此區段之混合芳香烴供料中之雜質而定。雜質移除區段103可包含一或多個下列方法以移除不同雜質：氫化、吸附、吸收、溶劑萃取得。

[0022] 來自103之經淨化之C₆+流供應至一第二分離區段104，以分離苯、甲苯、二甲苯、C₉+。選擇性地，傳統

發明摘要

※ 申請案號：102134542

C07C 2/66 (2006.01)

※ 申請日：102/09/25

※IPC 分類：**C07C 4/18** (2006.01)

C07C 7/08 (2006.01)

C07C 15/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於自媒裂烴類獲得芳香烴的方法及系統 / PROCESSES AND SYSTEMS FOR OBTAINING AROMATICS FROM CATALYTIC CRACKING HYDROCARBONS

【中文】

揭露用於自媒裂烴類，特別是C₄及C₅₊流，製造二甲苯之方法及處理。每一處理步驟可針對自一相對較不昂貴的原料之高對二甲苯產率的整體目的作修整。

【英文】

Methods and processes for producing paraxylene from catalytic cracking hydrocarbons, particularly C₄ and C₅₊ streams, are disclosed. Each of the processing steps may be tailored to the overall objective of high paraxylene yield from a relative inexpensive feedstock.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100...媒裂區

101...分離區段

102...芳香化區段

103...雜質移除區段

104...第二分離區段

105...對二甲苯製造區段

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

第 102134542 號專利申請案 說明書替換頁 日期：106 年 8 月 1 日

C₆+原料亦可存在於此區段中，諸如，重組物及經氫化之熱解汽油。通常，C₆-C₇流係先藉由蒸餾分離，然後，供應至一芳香烴萃取區，以使非芳香烴與C₆及C₇芳香烴分離。C₆-C₇非芳香烴與芳香烴之分離可使用萃取蒸餾方法、液-液萃取方法，或此項產業已知之其它方法進行。來自萃取區之C₆-C₇芳香烴可被進一步分離，獲得個別之苯及甲苯產物。C₈及C₉+亦藉由蒸餾與C₆+供料流分離。有時，C₆-C₈流被分離且供應至芳香烴萃取區，以純化C₆-C₈芳香烴。C₉+流可用於其它處，且C₈+流被送至對二甲苯製造區段105。

[0023]製造區段105包含二主要區：一對二甲苯回收區及一二甲苯異構化區。對二甲苯製造區段之功能係純化對二甲苯，及使非對二甲苯C₈芳香烴轉化成對二甲苯。二主要方法可用於對二甲苯回收：結晶化及吸附。第三方法係此二者之組合。二甲苯異構化區可使用EB-異構化型觸媒，或EB-去烷型觸媒。

[0024]於圖2例示之方法，其係相似於圖1例示之方法，除了增加二甲苯形成區段106。第二分離區段104可為選擇性，且於此區段，C₉-C₁₀+流亦於蒸餾區與C₉+流分離，其可作為二甲苯形成區段106之原料。第二分離區段104中之萃取區可為選擇性，因為C₆-C₇流於下游二甲苯形成區段消耗掉且無需高純度。增加二甲苯形成區段能利用可用之苯環形成二甲苯；然後，形成之二甲苯於對二甲苯製造區段中回收。一或多種下列技術或方法(但不限於此)可被包含於二甲苯形成區段中：苯甲基化、甲苯甲基化、苯/甲苯甲基化、

第 102134542 號專利申請案 說明書替換頁 日期：106 年 8 月 1 日

苯/C₉-C₁₀轉烷化、甲苯/C₉-C₁₀轉烷化、苯/甲苯/C₉-C₁₀轉烷化、甲苯不均化反應(TDP)、選擇性甲苯不均化反應(STDP)。

[0025]為節省設備件數及投資成本，於一區段中之一些設備可與區段共用。例如，第二分離區段104之蒸餾區中之苯及甲苯管柱可與二甲苯形成區段106之轉烷化方法共用。

[0026]由先前說明，熟習此項技藝者能輕易確認本揭露內容之基本特徵，且未偏離其精神及範圍下，可進行各種改變及修改以使此揭露內容適用於各種使用及條件。上述實施例係意指作為例示，且不應被作為限制本揭露內容之範圍，其係於下列申請專利範圍中界定。

【符號說明】

- | | |
|--------------|----------------|
| 100...煤裂區 | 104...第二分離區段 |
| 101...分離區段 | 105...對二甲苯製造區段 |
| 102...芳香化區段 | 106...二甲苯形成區段 |
| 103...雜質移除區段 | |

申請專利範圍

1. 一種用於製造對二甲苯的方法，由來自煤裂單元之 C_4 流及 C_{5+} 煤石油腦流所製造，該方法包含：
 - a) 從該 C_{5+} 煤石油腦流分離出一 C_5-C_9 非芳香烴流與一第一 C_6-C_{10} 芳香烴流；
 - b) 自該 C_4 流與該 C_5-C_9 非芳香烴流形成一第二 C_6-C_{10} 芳香烴流，其中，該 C_4 流與該 C_5-C_9 非芳香烴流中至少一者含有烯烴；
 - c) 自該第一及第二 C_6-C_{10} 芳香烴流移除雜質，以產生一經純化之 C_6-C_{10} 芳香烴流；
 - d) 於一分離區段，自該經純化之 C_6-C_{10} 芳香烴流分離出一 C_6-C_7 流、一第一 C_8 流、一 C_9-C_{10} 流、以及一 C_{11+} 流；
 - e) 將該 C_6-C_7 流與該 C_9-C_{10} 流饋入一二甲苯形成區段以形成一第二 C_8 流；及
 - f) 將該第一及第二 C_8 流饋入一對二甲苯製造區段，以製造一高純度對二甲苯產物，該對二甲苯製造區段包含一對二甲苯回收區及一二甲苯異構化區；並且
其中該分離區段包含一蒸餾區，該蒸餾區包含一苯管柱及一甲苯管柱，且其中該蒸餾區之苯管柱及甲苯管柱係與該二甲苯形成區段之轉烷化方法共用。
2. 如請求項1之方法，其中，步驟a)包含一蒸餾步驟及一萃取步驟。
3. 如請求項2之方法，其中，該萃取步驟係藉由使用萃取

第 102134542 號專利申請案 申請專利範圍替換本 日期：106 年 12 月 18 日

蒸餾方法或液-液萃取方法進行。

4. 如請求項1之方法，其中，步驟b)係於一單一反應器或多數個反應器中進行，該等反應器係固定床反應器或連續再生(CCR)型反應器系統。
5. 如請求項1之方法，其中，步驟b)之該C₅-C₉非芳香烴含有15-85重量%烯烴。
6. 如請求項1之方法，其中，步驟c)之該移除雜質係使用氫化、吸附、吸收，或溶劑萃取，或其等之組合進行。
7. 如請求項1之方法，其中，步驟d)包含一蒸餾步驟及一萃取步驟。
8. 如請求項7之方法，其中，該萃取步驟係藉由使用萃取蒸餾、或液-液萃取來進行。
9. 如請求項1之方法，其中，該對二甲苯製造包含對二甲苯回收及二甲苯異構化。
10. 如請求項1之方法，其中，該對二甲苯回收區包含結晶化及吸收。
11. 如請求項9之方法，其中，二甲苯異構化使用乙苯(EB)-異構化型觸媒或EB-去烷型觸媒。
12. 一種用於製造對二甲苯的方法，由來自煤裂單元之C₄₊流及C₅₊煤石油腦流所製造，該方法包含：
 - a) 將一進料流分離為C₄₊流及C₅₋₁₀₊流，
 - b) 自該C₅₋₁₀₊流蒸餾出一C₅-C₉非芳香烴流與一C₆-C₁₀芳香烴流；
 - c) 將該C₄₊流與該C₅-C₉非芳香烴流饋入一反應器中，

第 102134542 號專利申請案 申請專利範圍替換本 日期：106 年 12 月 18 日

以自該 C_{4+} 流與該 C_5-C_9 非芳香烴流形成芳香烴，其中，
該 C_{4+} 流與該 C_5-C_9 非芳香烴流中至少一者含有烯烴；

d) 將自該反應器輸出之輸出流及所述 C_6-C_{10} 芳香烴流
饋入一雜質移除區段，以移除該輸出流及該 C_6-C_{10} 芳香
烴流之雜質；

e) 將自該雜質移除區段輸出的輸出流饋入一分離區段
中，以將其分離為一 C_6-C_7 流、一第一 C_8 流、一 C_9-C_{10} 流
及一 C_{11+} 流，

f) 將該 C_6-C_7 流與 C_9-C_{10} 流饋入一二甲苯形成區段，以
形成一第二 C_8 流，及

g) 將該第一及第二 C_8 流饋入一對二甲苯製造區段以製
造對二甲苯，該對二甲苯製造區段包含一對二甲苯回收
區及一二甲苯異構化區；並且

其中該分離區段包含一蒸餾區，該蒸餾區包含一苯
管柱及一甲苯管柱，且其中該蒸餾區之苯管柱及甲苯管
柱係與該二甲苯形成區段之轉烷化方法共用。

13. 如請求項12之方法，其中，步驟c)係於一單一反應器或
多數個反應器中進行，該等反應器係固定床反應器或連
續再生(CCR)型反應器系統。

14. 如請求項12之方法，其中，步驟b)之該 C_5-C_9 非芳香烴含
有15-85重量%烯烴。

15. 如請求項12之方法，其中，步驟d)之該移除雜質係使用
氫化、吸附、吸收，或溶劑萃取，或其等之組合進行。

16. 如請求項12之方法，其中，該分離區段包含一蒸餾步驟

第 102134542 號專利申請案 申請專利範圍替換本 日期：106 年 12 月 18 日

及一萃取步驟。

17. 如請求項16之方法，其中，該萃取步驟係藉由使用萃取蒸餾方法、或液-液萃取。
18. 如請求項12之方法，其中，該對二甲苯製造包含對二甲苯回收及二甲苯異構化。
19. 如請求項18之方法，其中，對二甲苯回收係藉由一結晶化或吸收或其等之組合進行。
20. 如請求項18之方法，其中，二甲苯異構化使用EB-異構化型觸媒或EB-去烷型觸媒。
21. 如請求項12之方法，其中，該二甲苯製造使用苯甲基化、甲苯甲基化、苯/甲苯甲基化、苯/C₉-C₁₀轉烷化、甲苯/C₉-C₁₀轉烷化、苯/甲苯/C₉-C₁₀轉烷化、甲苯不均化反應(TDP)、選擇性甲苯不均化反應(STDP)，或其等之組合。
22. 如請求項12之方法，其中，該對二甲苯回收區包含結晶化及吸收。

1/1

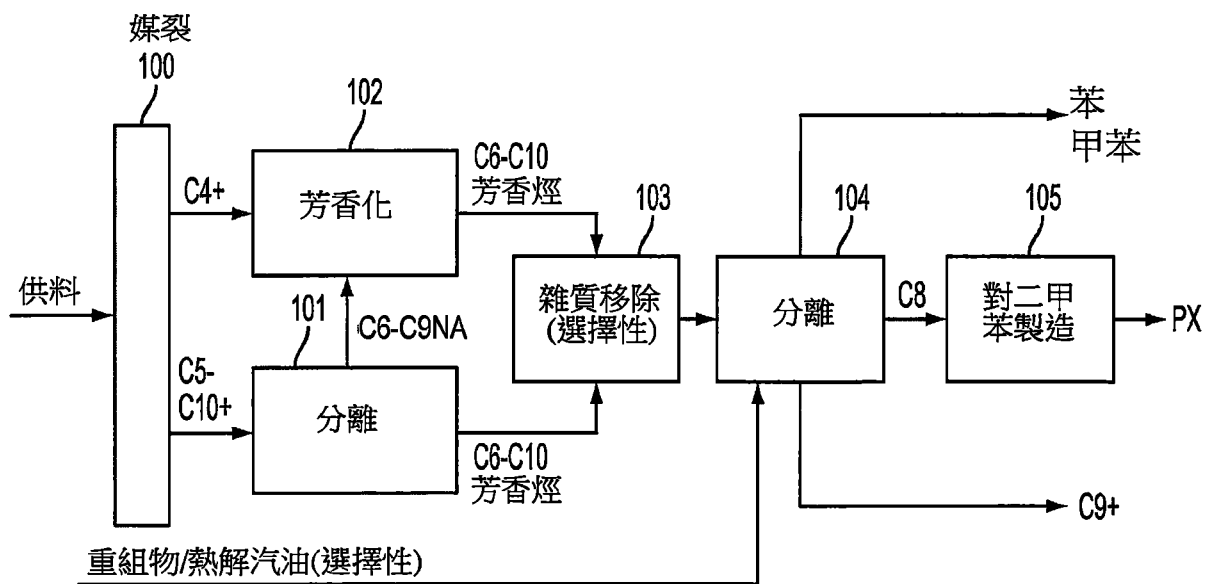


圖 1

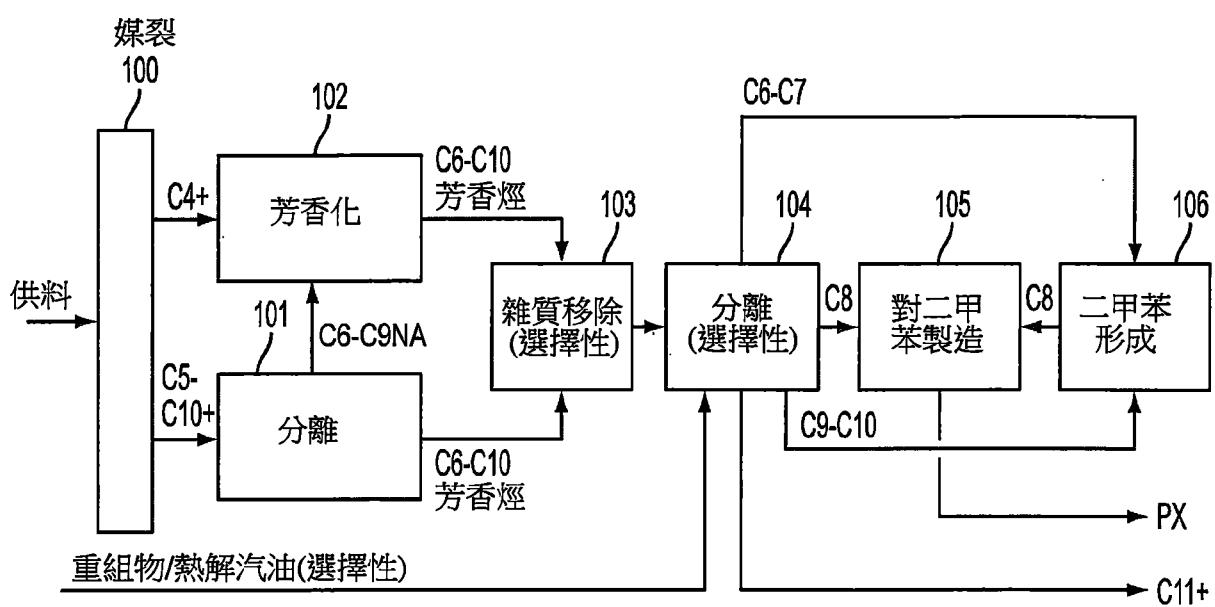


圖 2