



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111433173 B

(45) 授权公告日 2024.03.22

(21) 申请号 201880078585.5
 (22) 申请日 2018.12.05
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111433173 A
 (43) 申请公布日 2020.07.17
 (30) 优先权数据
 62/595,381 2017.12.06 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.06.04
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2018/064031 2018.12.05
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/113183 EN 2019.06.13
 (73) 专利权人 环球油品有限责任公司
 地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 奈伊尔·A·拉希德
 格雷戈里·B·库兹马尼奇
 (74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 专利代理师 唐秀玲 林柏楠
 (51) Int.Cl.
 C07C 2/86 (2006.01)
 C07C 6/12 (2006.01)
 C07C 15/08 (2006.01)
 (56) 对比文件
 US 2015073187 A1, 2015.03.12
 WO 2017105848 A1, 2017.06.22
 CN 104557428 A, 2015.04.29
 审查员 吴相国

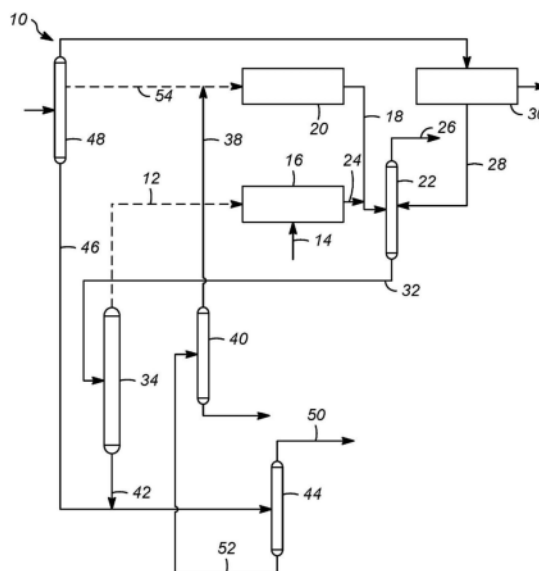
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

用于在芳烃联合装置中使芳烃甲基化的方法和设备

(57) 摘要

本公开涉及在用于产生二甲苯异构体产物的芳烃联合装置中使芳烃甲基化的方法和设备。更具体地,本公开涉及通过使用经处理的甲苯代替粗制甲苯在芳烃联合装置中使甲苯和/或苯选择性甲基化来产生对二甲苯的方法和设备。



1. 一种用于甲苯的甲基化的方法,包括:

将甲苯塔塔顶料流和甲醇进料流传送至甲苯甲基化反应区,以产生甲苯甲基化反应区产物流;

将来自重整产物分流器48的馏分和来自重芳烃塔的塔顶料流传送至烷基转移反应区,以产生烷基转移产物流;以及

将所述甲苯甲基化反应区产物流和所述烷基转移产物流传送至苯塔以获得包含苯的苯塔塔顶料流和苯塔塔底料流;

将苯塔塔底料流传送至甲苯塔,以获得甲苯塔塔顶料流和甲苯塔塔底料流;

将甲苯塔塔底料流传送至二甲苯塔以获得二甲苯塔塔顶料流和二甲苯塔塔底料流;和将二甲苯塔塔底料流传送至重芳烃塔。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述甲苯塔塔顶料流和至少一个甲醇料流在进入所述反应区之前混合。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中附加的甲醇料流被传送至所述甲苯甲基化反应区。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应区包括至少一个反应器。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应区包括不超过四个反应器。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述甲苯塔塔顶料流包含少于5%的非芳烃。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述甲苯塔塔顶料流包含少于1%的非芳烃。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述甲苯塔塔顶料流包含少于0.25%的非芳烃。

用于在芳烃联合装置中使芳烃甲基化的方法和设备

技术领域

[0001] 本公开涉及在用于产生二甲苯异构体产物的芳烃联合装置中使芳烃甲基化的方法和设备。更具体地,本公开涉及通过在芳烃联合装置中使甲苯和/或苯选择性甲基化而产生对二甲苯的方法。

背景技术

[0002] 二甲苯异构体由石油作为原料大量生产,以用于多种重要的化工品。最重要的二甲苯异构体是用于聚酯的主要原料即对二甲苯,其由于大量基本需求而持续享有高增长率。邻二甲苯用于产生邻苯二甲酸酐,其供应高量但相对成熟的市场。间二甲苯使用较少,但其用于诸如塑化剂、偶氮染料和木材防腐剂等产品的用量正在增加。乙苯通常存在于二甲苯混合物中并且有时被回收用于苯乙烯生产,但其通常被认为是C8芳烃的较不期望的组分。

[0003] 在芳族烃中,作为工业化学品原料,二甲苯的整体重要性比得上苯。通过对石脑油重整由石油产生二甲苯和苯,但不能以足够用量满足需求,因此需要使其他烃转化来增加二甲苯和苯的收率。通常,使甲苯脱烷基化以生产苯,或者选择性地歧化以产生苯以及从中回收各个二甲苯异构体的C8芳烃。

[0004] 由麦格劳希尔集团(McGraw-Hill)在1997年出版的《石油炼制方法手册》(HANDBOOK OF PETROLEUM REFINING PROCESSES) (第二版)中,Meyers公开了芳烃联合装置流程方案,并且其以引用方式并入本文。

[0005] 传统芳烃联合装置将甲苯送至转烷基化区,以经由用A9+组分使甲苯转烷基化来生成所需的二甲苯异构体。A9+组分存在于重整产物塔底料流和转烷基化流出物两者中。

[0006] 已经提议采用含氧化合物(诸如甲醇)使甲苯或苯进行甲基化作为制备二甲苯的途径,并且增加芳族联合装置中甲基与苯基的比率以使二甲苯的产生最大化。以气相操作的甲苯甲基化在数小时、数天和数周的时间长度内具有较差的进料(尤其是含氧化合物)利用率、低芳烃单程转化率以及较差的催化剂稳定性,因此需要频繁的再生。通常,为了选择性地生产对二甲苯目标,操作甲苯甲基化,这需要在严苛的工艺条件(即高温)下操作,其中甲醇经由显著量的稀释剂(诸如H₂O、H₂)分解为CO_x和H₂较为显著并因此需要再循环利用相对难以可重现制备的催化剂。MFI沸石是主要用于该过程的催化剂。

[0007] 甲苯甲基化可极大地提高芳烃联合装置中的对二甲苯产量。然而,甲苯甲基化催化剂不能有效地处理未提取的甲苯。如果甲苯甲基化利用未提取的甲苯,则非芳烃可能在甲苯甲基化回路中积聚到接近进料的25%。这代表了现有技术甲苯甲基化单元的容量损失。为了避免这种情况,传统上使用芳烃提取单元提取甲苯,但芳烃提取单元是运行起来较为昂贵的单元。

[0008] 因此,希望提供用于在芳烃联合装置中使芳族化合物诸如甲苯和苯甲基化的改善的方法和设备。此外,希望提供一种用于甲苯和/或苯甲基化的经济有效的方法和设备,其在温和条件下操作,促进高原料利用率,并且其中可实现高于平衡对二甲苯/二甲苯而无需

稀释。另外,希望降低在芳烃联合装置中操作和/或引入此类甲基化单元的总成本。另外,根据随后的主题的具体实施方式和所附权利要求,结合附图和该主题背景,本发明主题的其他期望的特征和特性将变得显而易见。

发明内容

[0009] 本发明主题涉及在用于产生二甲苯异构体的芳烃联合装置中使甲苯和/或苯甲基化的方法和设备。更具体地,本公开涉及用于甲苯甲基化的方法和设备,其中作为使用芳烃提取单元提取甲苯的替代,甲苯甲基化能够有效地利用已经过烷基转移催化剂一次的甲苯。然后,该经处理的甲苯可进料至甲苯甲基化单元而不随时间推移积聚非芳烃。如果使用未提取的甲苯,则发生非芳烃积聚,从而导致甲苯甲基化通过量降低25%。

[0010] 在前述内容中,所有温度均以摄氏度示出,并且所有份数和百分比均按重量计,除非另外指明。通过以下具体实施方式和附图,本发明的其他目的、优点和应用对于本领域的技术人员将变得显而易见。示例的附加的目的、优点和新颖特征将在后面的具体实施方式中部分地阐述,并且部分地对于本领域的技术人员而言在检查了以下具体实施方式和附图之后将变得显而易见,或可通过示例的生产或操作来了解。可通过在所附权利要求书中所特别指出的方法、工具以及组合来实现和获得概念的目的和优点。

附图说明

[0011] 图1示出了现有技术中展示的用于甲苯甲基化的方法和设备。

[0012] 图2示出了根据要求保护的发明的用于甲苯甲基化的方法和设备。

[0013] 定义

[0014] 如本文所用,术语“料流”可包括各种烃分子和其他物质。

[0015] 如本文所用,术语“料流”、“进料”、“产物”、“部件”或“部分”可包括各种烃分子诸如直链和支链烷烃、环烷烃、烯烃、链二烯和炔烃,和任选地其他物质诸如气体例如氢气,或杂质诸如重金属,以及硫和氮化合物。以上每者还可包括芳族烃和非芳族烃。

[0016] 如本文所用,术语“塔顶料流”可以意指在容器(诸如塔)的顶部或附近抽出的料流。

[0017] 如本文所用,术语“塔底料流”可意指在容器(诸如塔)底部或附近抽出的料流。

[0018] 烃分子可缩写为C1、C2、C3、Cn,其中“n”表示一个或多个烃分子中的碳原子数,或者缩写可用作例如非芳族或化合物的形容词。相似地,芳族化合物可缩写为A6、A7、A8、An,其中“n”表示一个或多个芳族分子中的碳原子数。此外,上标“+”或“-”可用于缩写的一种或多种烃符号,例如C3+或C3-,包括缩写的一种或多种烃。作为示例,缩写“C3+”意指一个或多个具有三个或更多个碳原子的烃分子。

[0019] 如本文所用,术语“单元”可指包括一个或多个设备项和/或一个或多个子区的区域。设备项可包括但不限于一个或多个反应器或反应器容器、分离容器、蒸馏塔、加热器、换热器、管道、泵、压缩机和控制器。另外,设备项诸如反应器、干燥器或容器还可包括一个或多个区或子区。

[0020] 术语“塔”意指用于分离一种或多种不同挥发性物质的组分的一个或多个蒸馏塔。除非另外指明,否则每个塔包括在塔的塔顶上的用于冷凝一部分塔顶料流并使其回流回塔

的顶部的冷凝器,以及在塔的底部的用于蒸发一部分塔底料流并将其送回塔的底部的再沸器。可以预热塔的进料。顶部或塔顶压力是塔的蒸气出口处塔顶蒸气的压力。底部温度是液体底部出口温度。除非另外指出,净塔顶管线和净塔底管线是指从任何回流或再沸的塔下游到塔的净管线。汽提器塔可省略塔的底部处的再沸器,并且相反提供对液化的惰性介质(诸如蒸汽)的加热要求和分离动力。

[0021] 如附图所示,附图中的处理流程管线可互换地称为例如管线、管道、进料、气体、产物、排放物、份数、部分或料流。

[0022] 术语“传递”意指将物质从导管或容器传递到物体。

具体实施方式

[0023] 以下详细描述本质上仅为示例性的,并且不旨在限制所描述实施方案的应用和使用。另外,不意图受前述背景技术或以下详细描述中呈现的任何理论的束缚。

[0024] 参考所附图呈现了本发明的设备的描述。附图为本发明的优选实施方案的简化图,并且不旨在对本文所提供的描述和所附的权利要求书的一般广泛范围作出不当限制。已省略了某些硬件,诸如阀门、泵、压缩机、换热器、仪器和控件,因为该硬件对于清楚地理解本发明不是必需的。该硬件的使用和应用完全在本领域的技术范围内。

[0025] 本文所述的各种实施方案涉及在用于产生二甲苯异构体的芳烃联合装置中使甲苯和/或苯甲基化的方法和设备。图1示出了当前现有技术。如图1所示,方法和设备10包括包含未提取的甲苯的第一进料流12和包含甲醇的第二进料流14。未提取的甲苯可含有多至40%重量的与甲苯共沸的非芳烃。将第一进料流12和第二进料流14混合并传送至甲苯甲基化反应区16。附加的甲醇料流可进料至甲苯甲基化反应区16。还设想,还可将附加的甲醇料流加入到甲苯甲基化反应区16中。甲苯甲基化反应区16可包括多个反应器。甲苯甲基化反应区16可包括仅一个反应器或具有级间注入点以控制反应器放热的一个反应器,或者甲苯甲基化反应区16可包括多至四个反应器。甲苯甲基化反应区16在标准甲苯甲基化操作条件下操作。

[0026] 甲苯甲基化反应区产物流24离开甲苯甲基化反应区16,并且接触源自烷基转移区20的料流18并传送至苯塔22。源自芳烃提取单元的料流28也被送至苯塔22。苯料流26离开苯塔22的顶部。苯塔底部料流32离开苯塔22并进入甲苯塔34。来自甲苯塔的塔顶料流36连同料流38即来自重芳烃塔40的塔顶料流一起进入烷基转移区20。来自甲苯塔34的塔底料流42连同料流46即来自重整产物汽提塔48的塔底料流一起送至二甲苯塔。塔顶料流50被送去进行对二甲苯纯化,并且塔底料流52被送至重芳烃塔40。

[0027] 现在转到图2,许多单元是相同的,但此处不是将来自甲苯塔34的塔顶料流送至烷基转移单元20,而是将来自甲苯塔的塔顶流送至甲苯甲基化单元16(如管线12中所示),并且将来自重整产物分流器48的馏分送至烷基转移单元20。作为使用芳烃提取单元30提取甲苯的替代,甲苯甲基化能够有效地利用已经过烷基转移催化剂一次的甲苯。然后,该经处理的甲苯可进料至甲苯甲基化单元16而不随时间推移积聚非芳烃。如果使用未提取的甲苯,则发生非芳烃积聚,从而导致甲苯甲基化通过量降低25%。经处理的甲苯可包含10%或更少的非芳烃。

[0028] 虽然用目前被认为是优选的实施方案描述了本发明,但应当理解本发明不限于所

公开的实施方案,而是旨在涵盖所附权利要求的范围内所包括的各种修改和等效布置。

[0029] 具体的实施方案

[0030] 虽然结合具体的实施方案描述了以下内容,但应当理解,该描述旨在说明而不是限制前述描述和所附权利要求书的范围。

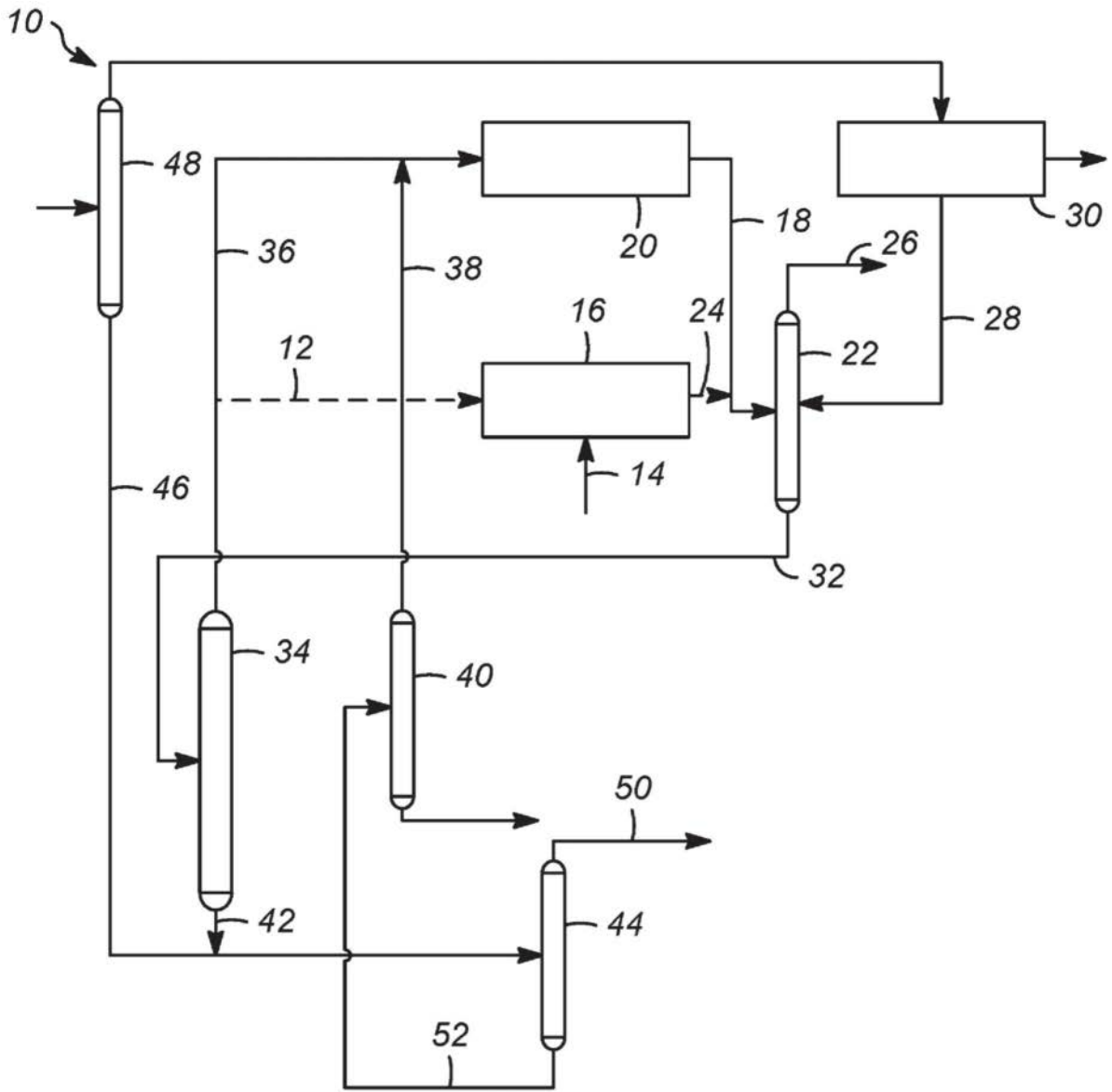
[0031] 本发明的第一实施方案是一种用于使甲苯甲基化的方法,包括:将经处理的甲苯料流和甲醇进料流传送至甲苯甲基化反应区,以产生甲苯甲基化反应区产物流;将包含粗制A7和未提取的甲苯的料流和来自重芳烃塔的塔顶料流传送至烷基转移反应区,以产生烷基转移产物流;以及将所述甲苯甲基化反应区产物流和所述烷基转移产物流传送至苯塔。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第一实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述经处理的甲苯料流和至少一个甲醇料流在进入所述反应区之前混合。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第一实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中附加的甲醇料流被传送至所述甲苯甲基化反应区。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第一实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述反应区包括至少一个反应器。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第一实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述反应区包括不超过四个反应器。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第一实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述经处理的甲苯可包含少于5%的非芳烃。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第一实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述经处理的甲苯可包含少于1%的非芳烃。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第一实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述经处理的甲苯可包含少于0.25%的非芳烃。

[0032] 本发明的第二实施方案是一种用于使甲苯甲基化的设备,包括:与甲苯甲基化反应区直接连通的包含来自所述甲苯塔的经处理的甲苯的管线,与所述甲苯甲基化区直接连通的包含甲醇的管线,其中所述反应区还联接到包含所述反应区产物流的管线。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第二实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述经处理的甲苯料流和至少一个甲醇料流在进入所述反应区之前混合。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第二实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中附加的甲醇料流被传送至所述甲苯甲基化反应区。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第二实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述反应区包括至少一个反应器。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第二实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述反应区包括不超过四个反应器。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第二实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述经处理的甲苯可包含少于5%的非芳烃。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第二实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述经处理的甲苯可包含少于1%的非芳烃。本发明的一个实施方案是本段的先前实施方案至本段的第二实施方案中的一个、任一个或所有实施方案,其中所述经处理的甲苯可包含少于0.25%的非芳烃。

[0033] 尽管没有进一步的详细说明,但据信,本领域的技术人员通过使用前面的描述可最大程度利用本发明并且可容易地确定本发明的基本特征而不脱离本发明的实质和范围

以作出本发明的各种变化和修改,并且使其适合各种使用和状况。因此,前述优选的具体的实施方案应理解为仅例示性的,而不以无论任何方式限制本公开的其余部分,并且旨在涵盖包括在所附权利要求书的范围内的各种修改和等效布置。

[0034] 在前述内容中,所有温度均以摄氏度示出,并且所有份数和百分比均按重量计,除非另外指明。



(现有技术)

图1

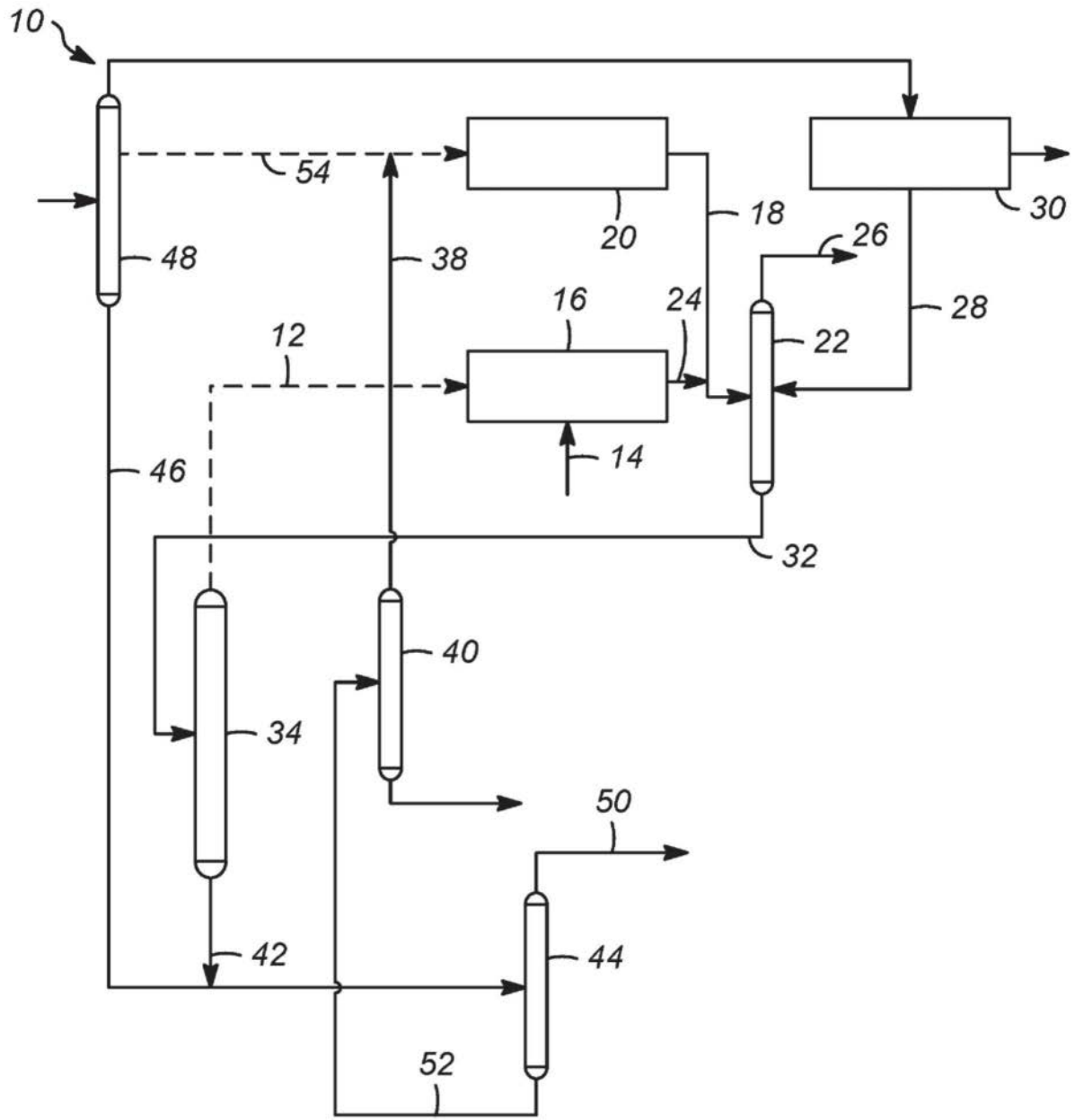


图2