



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105085135 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201410202043.8

C07C 15/04(2006.01)

(22)申请日 2014.05.14

C07C 15/08(2006.01)

C10G 67/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105085135 A

(56)对比文件

CN 103121897 A,2013.05.29,说明书第

[0001]-[0054]段,说明书附图1.

CN 101730673 A,2010.06.09,说明书第

[0001]-[0035]段,说明书附图1.

(43)申请公布日 2015.11.25

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

审查员 吴燕

(72)发明人 郑均林 孔德金 李旭光 姜向东

(51)Int.Cl.

C07C 4/12(2006.01)

C07C 4/18(2006.01)

C07C 6/12(2006.01)

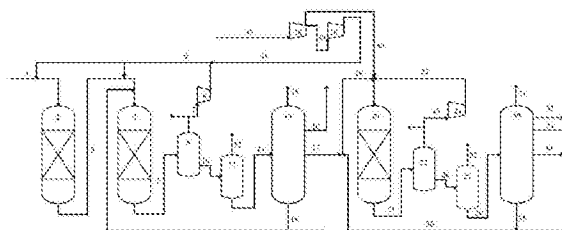
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法

(57)摘要

本发明涉及一种由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,主要解决以往技术中存在的无法以含有稠环芳烃的劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的问题。本发明通包括以下步骤:a)劣质重芳烃脱除其中的硫、氮杂质;b)反应物流通过与加氢精制反应器串联的选择性加氢裂化反应器;c)选择性加氢裂化反应生成物经油气分离,得到轻馏分、中间切割馏分以及重馏分;d)中间切割馏分、循环甲苯、循环C₉⁺A馏分与氢气混合后进入中间切割馏分转化反应器,反应生成物送往分馏系统;e)在分馏系统中,苯以前产品排至界外,甲苯和C₉⁺A馏分循环回中间切割馏分转化反应器,苯和二甲苯作为产品排至界外的技术方案,较好的解决了该问题,可用于生产高质量苯和二甲苯产品的工业生产中。



1. 一种由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,包括以下步骤:

a) 富含混合稠环芳烃的劣质重芳烃原料与氢气混合后,通过加氢精制反应器,脱除其中的硫、氮杂质;

b) 从加氢精制反应器来的物流再与氢气混合后,通过与加氢精制反应器串联的选择性加氢裂化反应器,稠环芳烃发生选择性加氢裂化反应;

c) 选择性加氢裂化反应生成物,经油气分离、在分馏系统按沸点分馏后,得到轻馏分、中间切割馏分以及重馏分,其中中间切割馏分的沸点范围介于100~240℃之间,重馏分部分或全部循环回选择性加氢裂化反应器,轻馏分排至界外;

d) 中间切割馏分、循环甲苯、循环C₉⁺A馏分与氢气混合后,进入中间切割馏分转化反应器发生反应,反应生成物送往分馏系统;

e) 在分馏系统中,苯以前产品排至界外,甲苯和C₉⁺A馏分循环回中间切割馏分转化反应器,苯和二甲苯作为产品排至界外。

2. 根据权利要求1所述的由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,其特征在于原料是来自催化裂化轻循环油、芳烃联合装置重芳烃塔尾油或煤直接液化油的至少一种,沸点范围150~370℃,20℃时密度不小于0.90g/ml,以重量百分比计,总芳环含量在60-98%之间,双环芳环含量在35-80%之间,硫含量在0-2%之间,氮含量在0-0.5%之间。

3. 根据权利要求1所述的由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,其特征在于中间切割馏分转化反应器后的分馏系统得到的碳八馏分的碳八芳烃纯度大于99.4wt%。

4. 根据权利要求1所述的由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,其特征在于中间切割馏分转化反应器后的分馏系统得到的苯产品的纯度大于90.0wt%。

5. 根据权利要求1所述的由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,其特征在于所述中间切割馏分的芳烃含量介于75-95%之间。

6. 根据权利要求1所述的由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,其特征在于中间切割馏分的总硫含量小于5.0ppm,总氮含量小于1.0ppm。

7. 根据权利要求1所述的由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,其特征在于加氢精制反应器的操作压力在3.5~10.0MPa之间,入口温度在330~400℃之间,氢油体积比在400~1000之间。

8. 根据权利要求1所述的由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,其特征在于加氢精制产物直接进入选择性加氢裂化反应器,压力与加氢精制反应器一致,入口温度在350-420℃之间,氢油体积比在600~1200之间。

9. 根据权利要求1所述的由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,其特征在于中间馏分转化反应器的操作压力在2.5~4.0MPa之间,入口温度在360~460℃,氢油体积比在500~1400之间。

由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法,特别是关于一种能够将含有稠环芳烃的混合物直接催化转化为苯和高纯度混合二甲苯的方法。

背景技术

[0002] 苯和对二甲苯(PX)是重要的基本有机化工原料,广泛用于生产聚酯、化纤等产品,与国民经济发展及人们的衣食住行密切相关,近年来需求强劲、增量迅速。芳烃原料的来源主要有两条工艺路线:一条原料路线是石脑油经过催化重整、芳烃抽提得到芳烃原料;另一条原料路线是将乙烯装置的副产品—乙烯裂解汽油经过加氢、芳烃抽提得到芳烃原料,从而把低附加值的原料转化为高附加值芳烃产品。在石化工厂中,芳烃联合装置通常以对二甲苯(联产邻二甲苯)为目的产品,为下游PTA装置提供原料。要生产最大量的对二甲苯,除了催化重整和乙烯裂解汽油中的二甲苯外,主要是采用歧化与烷基转移的工艺方法把甲苯和C₉芳烃(还包括部分单环C₁₀芳烃)在分子筛催化剂作用下进行歧化和烷基转移反应生成混合二甲苯和苯,混合二甲苯再通过二甲苯临氢异构化工艺转化为对二甲苯。

[0003] 乙烯装置和芳烃联合装置都以石脑油为原料,有限的石脑油资源还要满足快速增长的车用汽油需求。降低对原料石脑油的依赖程度,拓展芳烃原料资源,是当前发展石油化工的重要课题,催化裂化轻循环油(LCO)、芳烃联合装置重芳烃塔尾油或煤直接液化油等含稠环芳烃的劣质重芳烃资源进入了人们的视野。其中主要含有萘系双环芳烃,蒽、菲系三环芳烃的等碳氢化合物,馏分宽,组分复杂且无法分离出纯组分,利用价值不高。煤焦油和煤直接液化油通过加氢处理后,可用于生产燃料油和车用汽柴油,但尚未用于高附加值芳烃产品的生产。芳烃联合装置重芳烃尾油在分离出四甲苯等产品后,进一步利用的价值不大,只能作为加氢装置原料或燃料油。

[0004] LCO的总芳烃含量高达80%,萘系双环芳烃占到70%左右,单环芳烃和三环芳烃约各占15%左右,其它为烷烃、环烷烃和烯烃等。LCO的含硫量0.2~1.5wt%,氮含量100~1500ppm,十六烷值只有15~25,点火性能差,加工成车用柴油的技术经济性不佳。LCO通常作为一种质量较差的柴油调和组分与直馏柴油混合使用,或作为燃料油直接使用。近年来,国内的催化裂化装置多采用多产异构烷烃的MIP工艺进行技术升级,大量副产MIP轻柴油(即LCO)存在资源利用和增值难题。我国催化裂化(FCC)装置年加工量已接近1亿吨,LCO的年生产量超过1000万吨。

[0005] 当前国内外普遍采用的劣质催化裂化柴油(主要是LCO)改质手段是加氢精制、加氢改质和轻油型加氢裂化。催化柴油加氢精制,是在中、低压的条件下,进行烯烃加氢饱和、脱硫、脱氮及芳烃部分饱和反应,可改善其颜色和安定性,而十六烷值提高幅度较小,尤其是加工劣质原料的催化装置,其催化柴油通过加氢精制还远不能满足产品对十六烷值的要求。加氢改质工艺,如UOP公司的Unicracking工艺(USP5026472),具有良好芳烃加氢饱和性能和开环选择性,芳烃转化深度很高,保证较大的十六烷值提高幅度和有较高的柴油收率,但该工艺的氢耗非常大,且高压装置投资和运行成本都较高。轻油型加氢裂化则是将轻柴

油组份经过精制后,剧烈饱和加氢,得到石脑油馏分的重整料或汽油馏分,此过程也同样存在芳烃过度饱和和氢耗过高的问题,且过度饱和后生成的环烷烃和链烃还要在重整装置中转化为芳烃,不是一条经济的路线。如CN101684415专利提出的轻油型加氢裂化方法,不直接产芳烃,重石脑油的芳潜也较低。

[0006] 为了将轻循环油转化为工业上附加值更高的单环芳烃,专利CN102227490介绍了一种由轻循环油制备清洁燃料和芳香族化合物的方法,此工艺方法将轻循环油原料切割成170-220℃和220-360℃馏分,其中轻油馏分通过加氢精制和加氢裂化反应后,再经过特殊催化剂床层,将主要含有芳烃和非芳烃的反应流出物中的非芳烃裂解为液化石油气馏分,从而得到较高纯度的芳烃产品。然而,只有170-220℃馏分部分转化为了芳烃产品,原料的利用率不高,且由于加氢裂化的苛刻反应条件,目标产物苯和二甲苯的收率偏低。专利USP7265252介绍了一种催化轻循环油加氢转化-选择性烷基转移生产二甲苯的方法。此工艺方法是先预加氢处理除去原料油中的硫、氮等杂质,接着在进行催化加氢裂化反应将双环芳烃部分转化为单环芳烃,最后通过单环芳烃的烷基转移反应,生成目标产物二甲苯和苯,同时还副产一部分液化气、轻石脑油和超低硫柴油组分。然而,由于加氢精制和加氢裂化产物不经过分馏直接进入烷基转移反应,造成氢耗较高等问题。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是劣质重芳烃原料利用率不高、单环芳烃产率低、不能直接增产苯和高纯度碳八芳烃等问题,提供一种新的以劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的方法。该方法用于劣质重芳烃直接生产芳烃原料,具有原料利用率高、单环芳烃产品产率高、苯和二甲苯产品纯度好等特点。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种通过加氢精制、选择性加氢裂化以及中间切割馏分转化相结合的方法,技术方案包括以下步骤:a) 富含混合稠环芳烃的劣质重芳烃原料与氢气混合后通过加氢精制反应器,脱除其中的硫、氮杂质;b) 从加氢精制反应器来的物流再与适量氢气混合后,通过与加氢精制反应器串联的选择性加氢裂化反应器,稠环芳烃发生选择性加氢裂化反应;c) 选择性加氢裂化反应生成物经油气分离、在分馏系统按沸点分馏后得到轻馏分、中间切割馏分以及重馏分,其中重馏分部分或全部循环回选择性加氢裂化反应器,轻馏分排至界外;d) 中间切割馏分、循环甲苯、循环C₉⁺A馏分与氢气混合后进入中间切割馏分转化反应器,发生系列反应,反应生成物送往分馏系统;e) 在分馏系统中,苯以前产品排至界外,甲苯和C₉⁺A馏分循环回中间切割馏分转化反应器,苯和二甲苯作为产品排至界外。

[0009] 上述技术方案中,原料是来自催化裂化轻循环油、芳烃联合装置重芳烃塔尾油或煤直接液化油的至少一种,沸点范围150~370℃,20℃时密度不小于0.90g/ml,以重量百分比计,总芳环含量在60-98%之间,双环芳环含量在35-80%之间,硫含量在0-2%之间,氮含量在0-0.5%之间;中间切割馏分转化反应器后的分馏系统得到的碳八馏分的碳八芳烃纯度大于99.4wt%;中间切割馏分转化反应器后的分馏系统得到的苯产品的纯度大于90.0wt%;中间切割馏分的沸点范围介于100~240℃之间,芳烃含量介于75-95%之间,总硫含量小于5.0ppm,总氮含量小于1.0ppm;加氢精制反应器的操作压力在3.5~10.0MPa之间,入口温度在330~400℃之间,氢油体积比在400~1000(V/V)之间;加氢精制产物直接进

入选择性加氢裂化反应器,压力与加氢精制反应器一致,入口温度在350-420℃之间,氢油体积比在600~1200(V/V)之间;中间馏分转化反应器的操作压力在2.5~4.0MPa之间,入口温度在360~460℃,氢油体积比在500~1400(V/V)之间。

[0010] 以含有稠环芳烃的混合物作为原料,通过加氢精制/选择性加氢裂化单元以及中间切割馏分转化单元,可高效生产苯和高纯度混合碳八芳烃。加氢精制单元高效脱除硫、氮等杂质,部分饱和稠环芳烃组分。脱除杂质后混合物在选择性加氢裂化催化剂作用下,产物馏分沸点大幅降低,其中中间切割馏分主要含有单环芳烃、四氢萘系化合物和一定量的非芳烃。中间切割馏分以及循环甲苯和C₉⁺A芳烃在下游的转化反应器内发生系列催化转化反应,包括四氢萘系烃类裂化为单环芳烃、单环芳烃间的烷基转移反应以及非芳烃的深度裂解反应,由此可直接得到高纯度的混合碳八芳烃和苯产品。

[0011] 可以看出,这样的工艺路线,能通过工业附加值较低的含有稠环芳烃的混合物直接生产苯和高纯度混合碳八芳烃产品,加氢裂化副产的重质芳烃馏分进一步转化为苯、甲苯和二甲苯,具有原料利用率高、单环芳烃产品产率高、苯和二甲苯产品纯度好等特点,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0012] 图1是根据本发明的由劣质重芳烃直接生产苯和二甲苯的工艺示意图。该图旨在示意性说明本发明而非对其进行限制。

[0013] 将含有劣质重芳烃的原料通过管线1和管线9的氢气混合后进入加氢精制反应器2,反应流出物经过管线3再和管线9中的部分氢气混合后进入选择性加氢裂化反应器4,反应流出物经管线5送入高压分离器6。含氢气气相产物经过管线7进入循环氢压缩机8,部分排至界外。来自补充氢压缩机38的高压氢气经过管线41并入管线9中,低压氢气经过管线40并入管线19中。高压分离器6中的液相产物经过管线10送入低压分离器11,轻烃组分从管线12排至界外,液相组分经管线13送入分馏单元14,轻馏分经管线15和管线16排至界外,中间切割馏分通过管线17送往下游装置,重馏分通过管线18部分返回选择性加氢裂化反应器4作为进料,部分外排至界外。中间切割馏分与管线36送来的循环甲苯和C₉⁺A芳烃混合后,再与管线19来的氢气混合后,送入中间馏分转化反应器20。反应产物通过管线21送往高压分离器22。含氢气气相产物经过管线23进入循环氢压缩机24,部分排至界外。来自循环氢压缩机24的低压氢气经过管线25循环回反应器20。高压分离器22中的液相产物经过管线26送入低压分离器27,轻烃组分从管线28排至界外,液相组分经管线29送入分馏单元30。轻馏分经管线31排至界外,苯作为产品从管线32排至界外,碳八芳烃馏分作为产品通过管线33排至界外,甲苯和重芳烃馏分分别通过管线33和35循环回反应器20中。

[0014] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

[0015] 【实施例1】

[0016] 将沸点为150-370℃劣质重芳烃与6.0MPa氢气混合后,进入加氢精制反应器脱除硫氮,对部分稠环芳烃饱和到剩下一个芳环,表1列出了所用的催化剂和反应条件。表2列出了原料和加氢精制产品的硫氮含量、密度、芳香族化合物含量、四氢萘系芳烃含量、以及馏

分分布。加氢精制产物的氮含量小于10ppm。

[0017] 表1

催化剂	3.5wt% CoO -15wt%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	
操作压力	6.0 MPa	
反应温度	入口 310°C	出口 360°C
LHSV 空速	1.0 h ⁻¹	
氢烃比	800 (v/v)	

[0019] 表2

	原料	加氢精制产物
比重 (4°C)	0.95	0.93
硫(wtppm)	8500	36.0
氮(wtppm)	1200	9.8
四氢萘系芳香烃(wt%)	8.06	42.36
芳香烃(wt%)	79.68	78.05
蒸馏试验(D-86)	°C	
IBP	150	122
5%	194	180
10%	231	213
30%	254	238
50%	273	259
70%	292	279
90%	332	319
95%	351	332

[0021] 【实施例2】

[0022] 将加氢精制产物与6.0MPa氢气混合后,进入选择性加氢裂化反应器,发生四氢萘系芳烃和多环芳烃的选择性加氢开环反应。表3列出了所用的催化剂和反应条件。选择性加氢裂化反应产物在串联的分馏单元中按沸点分馏后得到轻馏分、中间切割馏分以及重馏分,其中重馏分部分或全部循环回选择性加氢裂化反应器,轻馏分排至界外。表4列出了中间切割馏分的组成,沸点范围100-240°C,其中非芳烃含量17.46wt%。

[0023] 表3

催化剂	2.5wt% NiO -24wt%WO ₃ -60wt%USY/Al ₂ O ₃	
操作压力	6.0 MPa	
反应温度	入口 360°C	出口 398°C
LHSV 空速	1.0 h ⁻¹	
氢烃比	1000 (v/v)	

[0025] 表4

		中间切割馏分分布
[0026]	C ₆ 及以下非芳	0.17
	>C ₆ 非芳	17.29
	甲苯	11.61
	碳八芳烃	16.50
	碳九芳烃	7.52
	碳十及以上芳烃	46.91

[0027] 【实施例3】

[0028] 将中间切割馏分与循环甲苯和循环碳九芳烃混合后,再与3.0MPa氢气混合,进入中间馏分转化反应器,反应生成物送往分馏系统。在分馏系统中,苯以前产品排至界外,甲苯和C₉⁺A馏分循环回中间切割馏分转化反应器,苯和二甲苯作为产品排至界外,苯产品纯度96.2%,碳八芳烃纯度99.5%。表5为反应进料和出料组成,碳十及以上芳烃转化效果明显,>C₆非芳被裂解为不影响苯和碳八芳烃质量的轻质非芳。

[0029] 表5

		原料	产物
[0030]	C ₆ 及以下非芳	0.10	17.25
	>C ₆ 非芳	12.19	0.60
	苯	0.09	7.55
	甲苯	15.79	20.84
	碳八芳烃	11.87	24.70
	碳九芳烃	9.06	17.03
	碳十及以上芳烃	50.90	12.03

[0031] 【实施例4】

[0032] 以【实施例1】、【实施例2】和【实施例3】给出的加氢精制、选择性加氢裂化和中间馏分转化单元的进出料数据为基础,可核算出整个装置的原料量及苯、碳八芳烃等主要产品的产量,如表6所示。

[0033] 表6

[0034]

	原料	氢气	苯	碳八芳烃
物流量,kg/h	71430	3572	9286	24500

