

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102264671 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200980152117. 9

代理人 张蓉珺 林柏楠

(22) 申请日 2009. 10. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07B 31/00 (2006. 01)

12/342, 867 2008. 12. 23 US

C07B 35/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/062022 2009. 10. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02010/074802 EN 2010. 07. 01

(71) 申请人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 S·J·弗雷 V·P·塔卡尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

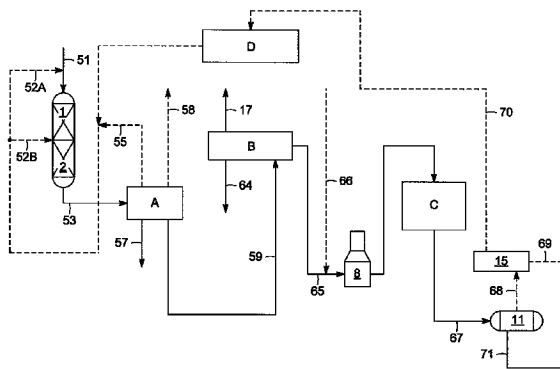
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54) 发明名称

在由重质芳族油生产芳族化合物中有效使用氢气的方法

(57) 摘要

一种在由重质芳族油生产芳族化合物中有效使用氢气的方法。将包含 C₉⁺ 烃类的含烃料流与基本纯氢气料流氢化处理并氢化裂化以产生包含芳族化合物的氢化裂化区流出物。将该氢化裂化区流出物分馏以单独回收 C₄ 和轻质烃类、在 180-380° F 沸腾的烃类、以及柴油。使重质烃类与含低纯度氢气的料流合并并加热，然后脱氢或烷基转移以形成氢气、挥发性化合物和芳族化合物。将氢气和挥发性组分与该芳族化合物分离并通过变压吸附处理以提供含基本纯氢气的料流，将其压缩并提供给氢化处理和氢化裂化步骤。将液体产物从含芳族化合物料流中回收。



1. 一种在生产产物的反应系统中综合氢气流的方法,该系统具有至少一个消耗大量高纯度氢气的第一反应单元和至少一个不消耗大量氢气,但需要氢气存在并可容许低纯度氢气存在的第二反应单元,所述方法包括:

(a) 使第一反应物与基本纯氢气料流在至少一个第一反应单元中反应以产生第一流出物料流;

(b) 使第一流出物料流分馏以回收至少一股第一产物料流;

(c) 将含低纯度氢气的料流引入来自步骤 (b) 的至少一股第一产物料流以形成合并料流;

(d) 使该合并料流反应以形成包含氢气、挥发性化合物和产物的第二产物料流;

(e) 将该氢气和挥发性组分与产物分离以形成气态料流和含产物料流;

(f) 提纯该气态料流以提供含基本纯氢气的料流;

(g) 增加该含基本纯氢气的料流上的压力并将该含基本纯氢气的料流引入步骤 (a) 的至少一个第一反应单元;和

(h) 回收产物。

2. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (d) 中的转化率通过在含低纯度氢气的料流中包含杂质而提高。

3. 一种在石油精炼中平衡氢气需求的方法,所述方法包括:

将不纯氢气料流供入芳族化合物区,

使所述不纯氢气料流与其他烃类在芳族化合物区中反应以产生流出物,

从所述流出物中分离富氢料流,

提纯所述富氢料流以得到基本纯氢气料流,和

压缩所述基本纯氢气料流并将所述基本纯氢气料流供入至少一个高压氢化处理反应器和氢化裂化反应器。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述芳族化合物区至少包括脱氢反应器且所述其他烃类包括轻质石脑油料流。

5. 权利要求 3 或 4 的方法,其在芳族化合物区中进一步包括脱烷基化反应器。

6. 权利要求 3、4 和 5 中任一项的方法,其中分离富氢料流后使流出物的残留物分馏以形成苯馏分、甲苯馏分和二甲苯馏分。

7. 一种在由重质芳族油生产芳族化合物中有效使用氢气的方法,所述方法包括:

(a) 使包含 C_9^+ 烃类的含烃料流和基本纯氢气料流分别在氢化裂化区中依次在氢化处理条件下与氢化处理催化剂和在氢化裂化条件下与氢化裂化催化剂接触并产生包含二甲苯的氢化裂化区流出物;

(b) 使所述氢化裂化区流出物在分馏区中分馏以单独回收包含 C_4 和轻质烃类的第一烃类料流,包含在 $195^\circ F$ 以下沸腾的烃类的第二烃类料流,包含在 $180-380^\circ F$ 之间沸腾的烃类的第三料流和包含柴油的第四料流;

(c) 将含低纯度氢气的料流引入来自步骤 (b) 的第三料流以形成合并料流并加热该合并料流以形成加热的合并物;

(d) 使该加热的合并物与脱氢催化剂、烷基转移催化剂或脱氢和烷基转移催化剂两者接触以形成脱氢料流;

(e) 使脱氢料流中的氢气和挥发性组分与芳族化合物分离以形成气态料流和含芳族化合物料流；

(f) 使所述气态料流进行变压吸附以提供含基本纯氢气的料流；

(g) 增加该含基本纯氢气的料流上的压力并将它引入步骤 (a) 的氢化裂化区；和

(h) 回收含芳族化合物料流中的液体烃产物。

8. 权利要求 7 的方法,其进一步包括使步骤 (h) 的含芳族化合物料流分馏以形成苯馏分、甲苯馏分和二甲苯馏分。

9. 权利要求 8 的方法,其中存在烷基转移催化剂,进一步包括使所述甲苯馏分再循环至烷基转移反应器。

10. 权利要求 9 的方法,其进一步包括使二甲苯馏分分馏以形成含有 C₉-C₁₀ 烷基芳族化合物的料流,使所述料流与步骤 (d) 的脱氢料流混合,并使该混合物与烷基转移催化剂接触。

在由重质芳族油生产芳族化合物中有效使用氢气的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在由重质芳族油生产芳族化合物中有效使用氢气的方法。本发明特别涉及一种通过对氢气提供通过首先使氢气料流通过芳族化合物反应区,然后通过提纯和压缩以用于高压氢化处理和氢化裂化反应器的单程 (once-through) 路径而在石油精炼中平衡氢气需求的方法。

背景技术

[0002] 在石油化学精炼中,需要各种组成的料流作为加工步骤的原料。然后这些加工步骤通常产生可用于其他加工步骤的副产物料流。例如对高压氢化处理和氢化裂化需要高压纯氢气料流。然而,很少有由另外工艺作为副产物产生的这种料流。因此,通常需要提纯包含不利于氢化处理和氢化裂化工艺的杂质的料流。而且这种单元的氢气需求大,因此需要较大的供应。该氢气料流还必须压缩至较高压力。

[0003] 相似地,对来自高压氢化裂化反应产物分馏的中间馏分 (midcut) (轻质石脑油) 脱氢后通过烷基转移形成芳族化合物而言需要较少量氢气。通常将来自烷基转移 / 裂化反应器的含氢料流再循环至通常紧邻烷基转移 / 裂化反应器之前的脱氢反应器。这些反应器需要高氢气 / 烃类比,但不消耗许多氢气。因此,压缩机对将该再循环料流从一个反应器移动至另一个而言是必须的,并且不纯的氢气料流为副产物。

[0004] 精炼者因此尝试设置料流流动路径以使这类副产物料流的使用最大化。通常依次在第一和第二工艺中使用单料流是不实际的,因为第一工艺将化合物引入不适用于第二工艺的料流。还必须考虑热负荷和压缩需求。因此,大量的努力用于开发最有效使用由工艺产生的副产物料流和供入这些工艺的进料的流动路径。

[0005] 这些料流的组成具有重要性,从而不仅保证不污染催化剂、树脂和其他加工材料,而且保证化合物以能使反应高效和有效进行的比例存在于反应器中。

[0006] 现有技术已知许多控制和再循环系统。例如 US 3,974,064 涉及一种在具有气体再循环的催化反应中控制氢气 / 烃类比的系统。

[0007] US 4,053,388 涉及氢化处理器和催化重整装置在以彼此氢气平衡操作的二甲苯生产中的综合。

[0008] US 4,362,613 公开了一种系统,其中使氢化裂化蒸气与渗透性膜接触以从该蒸气中分离氢气,将其压缩并将其送回氢化裂化区。

[0009] US 4,929,794 涉及一种使用常见氢气源的氢化处理和异构化工艺组合。该组合提供两种工艺中所需低氢气与烃类之比。

[0010] US 5,332,492 公开了通过制冷、变压吸附和分离方法的特定布置回收富氢气体,特别可用于与耗氢工艺如氢化裂化综合。

[0011] US 6,179,900 涉及一种通过选择渗透性膜从精炼厂尾气如催化裂化器气体中分离氢气的方法。

[0012] US 6,280,609 公开了热交换和催化剂移动从而简化设备并使催化剂钝化速率最

小,因此使再生需求最小。

[0013] US 7, 252, 702 涉及一种在石油炼制厂和石油化学厂中回收氢气的方法,其中是将通常供入多个变压吸附单元的料流合并并供入单变压吸附单元。该方法降低了蒸汽重整装置的负荷,因为减少了进料料流并减少了作为可燃气体或经燃烧材料的余物的燃烧。

[0014] US 7, 265, 252 公开了原料的选择性氢化裂化,然后与富含苯、甲苯和 C_9^+ 烃类的料流一起引入烷基转移区。

[0015] US 7, 268, 263 涉及将选择的脂族烃类再循环至二甲苯回收区的异构化单元以提高该单元的效率。

[0016] US 7, 271, 303 公开了一种生产低硫柴油和芳族化合物的多区域工艺,其中使 C_9^+ 烃类氢化裂化以生产低硫柴油和石脑油沸程 (naphtha-boiling) 的料流,将其重整和烷基转移以生产含二甲苯料流并平衡氢气需求。将氢气在第一阶段压缩,送至重整 / 烷基转移区。然后从该区回收富氢料流,在第二阶段加压并送至氢化处理 / 氢化裂化区。

[0017] US 7, 288, 687 公开了将选择的脂族烃类再循环至二甲苯回收区的异构化单元以提高该单元的效率。

[0018] 可以看出,存在对在由重质芳族油生产芳族化合物中有效使用氢气的能源有效的方法的需求,该方法简化了加工方案从而减少了操作和资金成本。

[0019] 发明概述

[0020] 在第一实施方案中,本发明涉及一种在由重质芳族油生产芳族化合物中有效使用氢气的方法,该方法能源有效,并简化了加工方案从而减少了操作和资金成本。

[0021] 在第二实施方案中,本发明涉及一种通过对氢气提供通过首先使氢气料流通过芳族化合物反应区,然后通过提纯和压缩以用于高压氢化处理和氢化裂化反应器的单程路径而在石油精炼中平衡氢气需求的方法。

[0022] 本发明的另外实施方案涉及减少或消除在芳族化合物生产区中对气体再循环的需求。

[0023] 附图简述

[0024] 图 1 显示了本发明实施方案的示意性流程图。

[0025] 图 2 显示了本发明实施方案的示意性流程图。

[0026] 发明详述

[0027] 石油精炼复杂且需要多个加工单元。通常可将来自一个单元的产物送至其他单元用于另外的加工。为了提高操作效率,通常将来自各单元的副产物料流用于其他单元作为原料。本发明实施方案涉及在柴油和芳族化合物生产中改善工艺流动,最小化资金投资并改善加工效率。本发明实施方案特别涉及包括将 C_9^+ 通过氢化处理和氢化裂化单元并包含二甲苯和其他产物的石油精炼部分。

[0028] 图 1 显示的是本发明实施方案。将富含重质油芳族化合物的进料 51 引入氢化处理反应器 1,然后引入氢化裂化反应器 2。将高纯度氢气以 52A 和 52B 单独引入各反应器。氢化处理反应器 1 为脱氮和脱硫反应器。优选的脱氮和脱硫反应条件或氢化处理反应条件包括温度为 204°C (400°F) 至 482°C (900°F),压力为 3.5MPa (500psig) 至 17.3MPa (2500psig),具有氢化处理催化剂或氢化处理催化剂组合的新鲜含烃原料的液体时空速为 $0.1\text{--}10\text{hr}^{-1}$ 。

[0029] 本文所用术语“氢化处理”指其中在对于去除杂原子如硫和氮具有首要活性的合适催化剂存在下使用含氢处理气体的方法。在本发明中使用的合适氢化处理催化剂为任何已知常规氢化处理催化剂并包括在高表面积载体材料,优选氧化铝上的由至少一种 VIII 族金属,优选铁、钴和镍,更优选钴和 / 或镍以及至少一种 VI 族金属,优选钼和钨组成的那些。其他合适氢化处理催化剂包括沸石催化剂以及贵金属催化剂,其中该贵金属选自钯和铂。在相同反应容器中使用超过一种氢化处理催化剂类型也处于本发明范围内。VIII 族金属通常以 2-20 重量%,优选 4-12 重量%的量存在。VI 族金属通常以 1-25 重量%,优选 2-25 重量%的量存在。通常氢化处理温度为 204°C . (400° F.) 至 482°C . (900° F.), 其中压力为 3.5MPa(500psig) 至 17.3MPa(2500psig), 优选 3.5MPa(500psig) 至 13.9MPa(2000psig)。

[0030] 根据本发明优选的实施方案,将由脱氮和脱硫区所得流出物与氢气 52B 一起引入氢化裂化区 2。该氢化裂化区可含有一个或多个相同或不同催化剂床。在一个实施方案中,优选的氢化裂化催化剂利用无定形基或低水平的沸石基与一个或多个 VIII 族或 VIB 族金属氢化组分的组合。在另外实施方案中,该氢化裂化区含有如下催化剂:其通常包含在其上沉积较小比例 VIII 族金属氢化组分的任何结晶沸石裂化基。另外的氢化组分可选自 VIB 族以与沸石基掺合。该沸石裂化基在本领域有时称作分子筛并通常由二氧化硅、氧化铝和一种或多种可交换阳离子如钠、镁、钙、稀土金属等构成。它们另外的特征在于 4-14 埃直径的较均匀晶体孔隙。优选采用二氧化硅 / 氧化铝摩尔比为 3-12 的沸石。合适的天然沸石包括例如丝光沸石、辉沸石 (stillbite)、片沸石、镁碱沸石 (ferrierite)、环晶石 (dachiardite)、菱沸石、毛沸石和八面沸石。合适的合成沸石包括例如 B、X、Y 和 L 晶体类型,例如合成八面沸石和丝光沸石。优选的沸石为晶体孔隙直径为 8-12 埃的那些,其中二氧化硅 / 氧化铝摩尔比为 4-6。优选组中的沸石的主要实例为合成的 Y 分子筛。

[0031] 天然存在的沸石通常以钠形式、碱土金属形式或混合形式存在。合成沸石几乎总是首先以钠形式制备。在任何情况下,为了用作裂化基,优选大多数或所有原始沸石单价金属与多价金属和 / 或与铵盐离子交换,然后加热以使与沸石缔合的铵离子分解,将它们的位置留给氢离子和 / 或交换点,其实际通过进一步除去水而除去阳离子。这种性质的氢或“除去阳离子的”Y 沸石更特别描述于 US 3,130,006 中。

[0032] 混合的多价金属 - 氢沸石可通过首先与铵盐离子交换,然后部分与多价金属盐反交换 (back exchange), 然后煅烧而制备。在一些情况下,例如在合成丝光沸石的情况下,形成的氢气可通过直接酸处理碱金属沸石而制备。优选的裂化基为基于最初的离子交换容量为至少 10%, 优选至少 20% 的金属 - 阳离子 - 缺陷的那些。具体而言,希望和稳定的沸石种类为其中至少 20% 的离子交换容量用氢离子饱和的那些。

[0033] 在本发明优选的氢化裂化催化剂中用作氢化组分的活性金属为 VIII 族的那些,即铁、钴、镍、钨、钼、钨、钨、钨和铂。除了这些金属,其他助催化剂也可与其一起使用,包括 VIB 族金属,例如钼和钨。氢化金属在催化剂中的量可在宽范围内变化。广义上讲,可使用在 0.05 重量%至 30 重量%之间的任意量。在贵金属的情况下,通常优选使用 0.05-2 重量%。掺入氢化金属的优选方法为使沸石基材料与所需金属的合适化合物的水溶液接触,其中该金属以阳离子形式存在。加入选择的氢化金属后,然后将所得催化剂粉末过滤,干燥,与加入的润滑剂、粘合剂等造粒,如果需要的话并在空气中在例如 371-648°C . (700-1200° F.)

的温度下煅烧,从而活化催化剂并分解铵离子。或者,该沸石组分可首先造粒,然后加入氢化组分并通过煅烧活化。前述催化剂可以以未稀释的形式使用,或可将粉末化的沸石催化剂与其他较小活性的催化剂,稀释剂或粘合剂如氧化铝、硅胶、二氧化硅-氧化铝共凝胶、活性粘土等以 5-90 重量%的比例混合并共造粒。这些稀释剂可直接使用或它们可含有较小比例的加入的氢化金属如 VIB 族和 / 或 VIII 族金属。

[0034] 在本发明方法中也可使用另外金属促进的氢化裂化催化剂,其包括例如磷铝酸盐(aluminophosphate) 分子筛、结晶硅铬酸盐(chromosilicate) 和其他结晶硅酸盐。结晶硅铬酸盐更全面地描述于 US 4, 363, 718 中。

[0035] 含烃原料与氢化裂化催化剂接触的氢化裂化在氢气存在下进行,优选在包括如下条件的氢化裂化反应器条件下进行:温度为 232°C . (450° F.) 至 468°C . (875° F.), 压力为 3. 5MPa (500psig) 至 20. 8MPa (3000psig), 液体时空速 (LHSV) 为 0. 1-30hr⁻¹ 且氢气循环速率为 84 标准 m³/m³ (500 标准立方英尺 / 桶) 至 4200m³/m³ (25, 000 标准立方英尺 / 桶)。根据本发明,基于原料与芳族化合物和柴油生产的目标选择氢化裂化条件。

[0036] 氢化处理 / 氢化裂化区可含有一个或多个容器或床,各自含有一种或多种氢化处理催化剂或氢化裂化催化剂。尽管在本发明实施方案中液体烃类再循环不典型,但当将液体烃类料流再循环至氢化处理 / 氢化裂化区时,可将再循环料流直接引入氢化裂化催化剂或可将其通过氢化处理催化剂床,然后与氢化裂化催化剂接触。

[0037] 在该图 1 所示的实施方案中,将来自氢化裂化反应器的流出物引入蒸气 / 液体分离区 A。在分离区 A 中,将蒸气料流与液体料流分离。蒸气料流可包括再循环料流 55 和闪蒸气体 58,将后者从系统中除去。也将酸性水料流 57 从系统中除去,并将烃类液体 59 取出以进一步加工。

[0038] 然后在分馏区 B 中加工烃类液体 59 以根据操作者的优选情形得到各种产物馏分。可由分馏区 B 得到的物质料流包含 LPG、轻质石脑油、柴油和芳族化合物。操作者调整操作条件从而得到优选的产物分配。

[0039] 由图 1 可看出,将烃类液体 59 引入分馏区 B。在分馏区 B 中,将柴油在 64 单独回收,并将 LPG 在料流 17 单独回收。

[0040] 将石脑油料流 65 从分馏区 A 取出并与补充氢气 66 合并,如图 1 所示。在实施方案中,石脑油料流 65 可包含在 LPG 沸点以上且在柴油沸点以下沸腾的所有烃类。或者,在另外实施方案中,较轻质石脑油可通过在分馏区 A 中的另外的分馏操作而单独回收。

[0041] 补充氢气 66 通常来自低纯度供应如来自石脑油重整或氢气工厂的气体,并且可包含几种杂质如甲烷和其他轻质烃类以及痕量 N₂、CO、CO₂ 和 H₂O。

[0042] 将该经加热料流整个引入芳族化合物反应区 C,其通常包括脱氢器、烷基转移反应器或两种反应器的组合。脱氢器还已知为重整装置。熟练的实践者认识到脱氢反应高度吸热。因此,通常对该方法使用多个反应器并将产物流再加热以补偿反应的净吸热。然而,在本发明实施方案中,该再加热是不需要的或显著减少了该再加热。根据这些本发明实施方案,较大量的氢气补充气体带有足够通过该反应器的热量。因此,尽管仍可使用多个反应器,但无需或减少了对本发明实施方案的反应器内部加热的需要。

[0043] 如果重整装置存在于芳族化合物反应区 C 中,则可使用任何合适的重整催化剂。优选的重整催化剂含有固体难熔氧化物载体,在其上分散有至少一种铂族金属组分和任选

改性剂金属组分如锡或铈。该载体可为任何本领域熟知的大量载体,包括氧化铝、二氧化硅 / 氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆和沸石。可用作载体的氧化铝包括 γ 氧化铝、 θ 氧化铝、 δ 氧化铝和 α 氧化铝,其中优选 γ 和 θ 氧化铝。氧化铝包括其中含有改性剂如锡、锆、钛和磷酸盐的氧化铝。可使用的沸石包括:八面沸石、沸石 β 、L 沸石、ZSM5、ZSM8、ZSM11、ZSM12 和 ZSM35。该载体可被加工成任何所需形状如球形、丸片状、饼状、挤出物、粉末、粒料等并且它们可以以任何特定尺寸使用。

[0044] 制备球形氧化铝载体的一种方式是通过熟知的油滴法,其描述于 US2, 620, 314。油滴法包括通过本领域教导的任何技术,优选通过使铝金属与盐酸反应形成铝水溶胶;将该水凝胶与合适的胶凝剂结合;和将所得混合物滴入保持在升高的温度下油浴中。将混合物的液滴保持在油浴中直到它们凝固并形成水凝胶球。然后将该球连续从油浴中取出并通常在油和氨溶液中进行特定的熟化和干燥处理从而进一步改善它们的物理特性。然后将所得熟化和胶凝的球洗涤并在 80-260°C 的较低温度下干燥,然后在 455-705°C 的温度下煅烧 1-20 个小时。该处理使水凝胶转化为相应结晶 γ 氧化铝。如果需要 θ 氧化铝,则将水凝胶球在 950-1100°C 的温度下煅烧。

[0045] 载体材料的可选形式为圆柱形挤出物,优选通过将氧化铝粉末与水以及合适的胶溶剂如 HCl 混合直到形成可挤出的捏塑体而制备。将所得捏塑体通过合适尺寸的模具挤出以形成挤出物颗粒。然后将这些颗粒在 260-427°C 的温度下干燥 0.1-5 小时以形成挤出物颗粒。优选难熔的无机氧化物包括基本纯氧化铝。在 US 3, 852, 190 和 US 4, 012, 313 中典型的基本纯氧化铝以来自如 Ziegler' s US 2, 892, 858 Ziegler 所述的 Ziegler 高级醇合成反应的副产物表征。

[0046] 重整催化剂的基本成分为分散的铂族组分。该铂族组分可以以化合物如氧化物、硫化物、卤化物、卤氧化物等与一种或多种该复合物的其他成分的化学组合或以元素金属存在于最终催化复合物内。优选基本所有该组分以元素状态存在并均匀分散于载体材料中。该组分可以以催化有效的任意量存在于最终催化剂复合物中,但优选较小量。在可分散于所需载体上的铂族金属中,优选的金属为铑、钯、铂,最优选铂。

[0047] IVA 族 (IUPAC14) 金属组分为重整催化剂的任选成分。在 IVA 族 (IUPAC14) 金属中,优选锆和锡,尤其优选锡。该组分可以以元素金属,以化学化合物如氧化物、硫化物、卤化物、卤氧化物等或以与多孔载体材料和 / 或催化复合物的其他组分的物理或化学组合存在。优选显著比例的 IVA 族 (IUPAC14) 金属以元素金属以上的氧化态存在于成品催化剂中。

[0048] 铈也为重整催化剂的任选金属助催化剂。除了上述催化组分以外,可将其他组分加入该催化剂。例如可将选自以下非排他性列举的改性剂金属加入该重整催化剂:铅、铟、镓、铋、镧、铈、磷、钴、镍、铁和其混合物。

[0049] 特别是可用于包括脱氢、脱氢环化或氢化反应的本发明实施方案中的重整催化剂的其他任选组分为碱金属或碱土金属组合。更准确地,该任选成分选自碱金属 - 铯、铷、钾、钠和锂的化合物以及碱土金属 - 钙、锶、钡和镁的化合物。

[0050] 如果存在脱氢器,则可使反应物以上流、下流或径向流方式在各反应器中接触催化剂。催化剂含在与连续催化剂再生连接的固定床系统或移动床系统中。再活化钝化催化剂的可选方式为本领域技术人员所熟知并包括半再生性 (semi-regenerative) 操作,其中将整个单元停车以进行催化剂再生和再活化,或摇摆式反应器操作,其中个别反应器与系

统分离,再生并再活化,而其他反应器仍在生产中。

[0051] 在本发明实施方案中在重整区使用的重整条件通常包括在 100kPa (14.7psig) 至 7MPa (1000psig) 范围内选择的压力。在低压,即 350 (50psig) 至 2750kPa (400psig) 的压力下得到特别好的结果。重整温度为 177°C . (350° F.) 至 565°C . (1049° F.)。如重整领域熟练技术人员熟知,考虑到进料和催化剂特性,在该宽范围内温度的初始选择主要根据该产物重整产品的所需产物混合物,有时以辛烷的形式测量。通常然后将该温度此后在操作过程中缓慢增加以补偿必然发生的钝化从而提高恒定的辛烷产物。

[0052] 由补充氢气料流 66 供应足够的氢气以提供进入重整区的 1-20 摩尔氢气 / 摩尔烃类进料的量,其中当每摩尔烃类进料使用 2-10 摩尔氢气时,得到优异的结果。同样在重整中使用的液体时空速选自 0.2-20hr⁻¹ 范围。

[0053] 如果存在烷基转移反应器,则通常将来自脱氢器的整个产物流引入烷基转移反应器中。综合重整-烷基转移区中优选采用的操作条件通常包括温度为 177°C . (350° F.) 至 550°C . (1022° F.) 和液体时空速为 0.2-10hr⁻¹。

[0054] 根据本发明实施方案,使用该补充氢气基本消除了对气态富氢再循环以平衡该芳族化合物区的氢气需求的需要或目的。在一些实施方案中,可仍存在较小再循环料流。再循环的显著减少导致设备如再循环压缩机和相关管道以及操作成本例如对于再循环压缩机的操作成本的显著节省。此外,这些反应器通常在比氢化处理和氢化裂化反应器低的压力下操作,从而补充氢气料流 66 无需压缩至用于氢化处理和氢化裂化反应器的非常高的压力,由此导致本发明实施方案的显著节省。

[0055] 然后将由芳族化合物反应区 C 所得产物 67 引入蒸气 / 液体分离器 11。蒸气 / 液体分离器 11 通常在 14-30 巴的表压下操作。将在石脑油沸程中的液体烃类作为料流 71 回收。该液体烃类料流具有比石脑油更大的芳族化合物摩尔流量。该料流可进一步分馏且将产物单独回收或再循环。将富氢气体料流 68 在变压吸附 (PSA) 单元 15 中提纯。将尾气料流 69 和经提纯氢气料流 70 由 PSA 单元回收。在实施方案中,料流 70 的氢气纯度通常为至少 95%,更通常为至少 97%,最通常为至少 98%。

[0056] 将氢气料流 70 在高纯度氢气压缩区 D 中压缩。来自区 D 的出口压力足以保证可将该氢气引入氢化处理反应器 1 和氢化裂化反应器 2。可将来自压缩区 D 的高纯度高压氢气与来自蒸气 / 液体分离区 A 的塔顶气体料流 55 混合并以料流 52A 和 52B 分别单独引入氢化处理反应器 1 和氢化裂化反应器 2。

[0057] 因此根据本发明实施方案,该氢气的单程加工显著节约了设备成本和操作成本。此外,首先将补充氢气料流 66 用于芳族化合物反应区,其中该低纯度不引起操作问题从而为吸热反应提供热量并提供优选的高氢气 / 烃类摩尔比。然后将富氢尾气在使用之前在单变压吸附单元提纯并压缩一次。

[0058] 图 2 显示的是其中产生特定产物的本发明实施方案。在图 1 和 2 中,使用相似的附图标记说明相似部分。因此,例如进料加热器 8 在各图中具有相同的附图标记。对相同部分使用类似数字表示类似部分,并使各图的比较更简单。

[0059] 图 2 实施方案特别可用于由烃类原料生产芳族化合物和柴油。合适的烃类原料在 149°C . (300° F.) 至 399°C . (750° F.) 范围内沸腾,并优选含有至少 50 体积%芳族化合物。特别优选的原料含有至少一部分轻质循环油 (LCO),其为流化床催化裂化 (FCC) 工艺的

副产物。LCO 为经济和有利的原料,因为它不希望作为成品产物且含有显著量硫、氮和多核芳族化合物。因此本发明能将低价值的 LCO 料流转化为有价值的芳族烃化合物和柴油。

[0060] 为了简单描述和说明图 2,术语“反应区”可用于指多个反应器容器,各自具有所述目的。相似地,反应器的标记不表明仅存在一个反应器容器。而是该术语还指多个反应器容器。确实,在附图中以单个容器显示的各反应器可包含多个反应器容器。

[0061] 在本发明的一个优选实施方案中,将选择的原料 51 首先与氢气 52A 一起在氢化处理反应条件下引入脱氮和脱硫反应区 1。对于脱氮和脱硫反应以及氢化裂化反应的优选反应条件如上所述。其中描述了典型催化剂且为熟练实践者已知。

[0062] 根据该实施方案,将来自氢化处理反应器 1 的流出物与高纯度高压氢气 52B 一起引入氢化裂化反应器 2。

[0063] 根据图 2 所示实施方案,将由氢化裂化区 2 所得流出物 53 引入高压分离器 3。将蒸气 54 在涤气器 4 中进行胺处理,其中将经净化的烃类 55 引入氢化处理单元 1 和氢化裂化单元 2 作为氢气料流的一部分。将硫化氢、氨和其他杂质 55A 从系统中除去。将来自高压分离器 3 的液体 56 在闪蒸罐 (flash drum) 4 中闪蒸,其中将酸性水 57 从系统中除去并回收闪蒸气体 58。

[0064] 将烃类液体 59 引入汽提塔 5。在实施方案中,将 LPG 和轻质石脑油 60 从塔顶取出并在单元 17 中单独回收。将包含 C_5^+ 烃类的液体料流 61 从汽提塔 5 底部回收。

[0065] 将液体料流 61 引入主分馏器 6 并分馏为三股主料流。将具有 C_5 沸程至 $195^\circ F$ 的汽油料流 62 在塔顶取出并引入脱己烷塔 12。然而,如果需要较高苯纯度,则并不将该料流单独回收,而是与中间馏分石脑油料流一起进一步加工。塔底物包含柴油料流 64。

[0066] 可将 在 $185-380^\circ F$ 沸腾的中间馏分石脑油在脱硫装置 7 中加工以保证基本无硫残留在其中。在基本不含硫的环境中操作重整区 9 是优选操作。本领域已知的任何防护床控制方式可用于处理待加入重整反应区 9 的石脑油原料 63。在进料料流中优选的最大硫浓度为 2ppm。如果需要的话,例如,可将原料进行防护床吸附方法、防护床催化方法或其组合从而保持该料流中硫小于 2ppm。

[0067] 优选的防护床吸附方法可采用吸附剂如分子筛、高表面积氧化铝、高表面积二氧化硅-氧化铝、碳分子筛、结晶硅铝酸盐、活性碳和含有高表面积金属如镍或铜等的组合物。防护床可装载在重整区 9 或氢化裂化区 2 的单独容器中,或防护床可装载在催化剂容器或容器本身内侧。防护床也可按需与烷基转移区连接装载以处理可由特定料流通过烷基转移催化剂产生的任何杂质如硫或氯化物。然后可将所得脱硫石脑油 65 与补充氢气 66 和来自甲苯分馏塔 13 的塔顶料流 76 合并并引入进料加热器 8。

[0068] 在该实施方案中,补充氢气料流 66 通常来自低纯度供应,如来自氢气工厂或来自石脑油重整装置。在脱氢器 9 中进行的吸热脱氢步骤需要热量,其由较大气流携带通过反应器。因此无需反应器内部加热。通常操作条件和催化剂如上所述。

[0069] 在本发明实施方案中,可仅使用脱氢器、仅使用烷基转移反应器、或使用这两者。图 2 所示实施方案显示脱氢反应器或区 9 以及烷基转移反应器或区 10。然而,在所有本发明实施方案中并不都需要两种方法。

[0070] 在烷基转移区 10 中,重整产品原料优选在蒸气相中和在氢气存在下烷基转移。也可将甲苯和碳数为九或以上的芳族烃类直接供入烷基转移区部分,因此绕过重整区部分。

该料流可由二甲苯塔 14 以料流 80 得到, 其为二甲苯塔顶物和 A_{11}^+ 塔底物之间的馏分。如果存在的话, 游离氢气以 0.1 摩尔 / 摩尔烷基芳族化合物到至多 10 摩尔 / 摩尔烷基芳族化合物的量存在。该氢气与烷基芳族化合物比还称作氢气与烃类比。该烷基转移反应优选得到具有增加的二甲苯含量的产物 67 并还包含甲苯。

[0071] 通常将烷基转移反应区 10 的进料首先通过用进料料流 96 和 / 或 80 骤冷而冷却, 和 / 或通过与反应区流出物间接热交换而冷却, 然后通过冷却器料流或用于蒸汽生产的锅炉进料水交换而进一步冷却至反应温度。优选使用具有烷基转移催化剂的圆柱固定床的单反应容器, 但如果需要可使用利用催化剂移动床或径向流反应器的其他反应结构。合并进料通过反应区 10 的通道产生包含未转化进料和产物烃类的流出物料流 67。该流出物通常通过与进入该反应区的料流间接热交换而冷却, 然后通过使用空气或冷却水而进一步冷却。

[0072] 为了进行烷基转移反应, 本发明在至少一个区中加入烷基转移催化剂, 但不限于特定催化剂。在烷基转移区 10 中使用的条件通常包括温度为 200°C (392°F) 至 540°C (1004°F)。该烷基转移区 10 在 100kPa (14.7psig) 至 6MPa (870psig) 宽范围的适当升高压力下操作。该烷基转移反应可以以宽范围的空速进行。液体时空速通常为 $0.1\text{--}20\text{hr}^{-1}$ 。

[0073] 在烷基转移区中可使用任何合适烷基转移催化剂。优选的烷基转移催化剂含有固体酸材料与任选金属组分的组合。合适的固体酸材料包括所有形式和类型的丝光沸石、针沸石 (mazzite) (ω 沸石)、 β 沸石、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、MFI 类型沸石、NES 类型沸石、EU-I、MAPO-36、MAPSO-31、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-41 和二氧化硅 - 氧化铝或离子交换过的这类固体酸。例如 US 3,849,340 中描述的催化复合物包含 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为至少 40 : 1 的丝光沸石组分, 其通过酸从以起始 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比小于 30 : 1 和选自铜、银和锆的金属组分制备的丝光沸石中萃取 Al_2O_3 而制备。难熔无机氧化物, 与上述和其他已知催化材料组合, 已经发现可用于烷基转移操作。例如二氧化硅 - 氧化铝描述于 US 5,763,720 中。在本领域还使用结晶硅铝酸盐作为烷基转移催化剂。ZSM-12 更特别描述于 US 3,832,449 中。沸石 β 更特别描述于 Re. 28,341 (原始 US 3,308,069) 中。沸石 β 的有利形式描述于 US 5,723,710 中, 将其作为参考引入本文。本领域还熟知 MFI 拓扑沸石的制备。在一种方法中, 该沸石通过使含有氧化铝源、二氧化硅源、碱金属源、水和烷基铵化合物或其前体的混合物结晶而制备。其他描述在 US 4,159,282、US 4,163,018 和 US 4,278,565 中。沸石 ω 的合成描述于 US 4,241,036 中。可用于本发明的 ZSM 中间孔径沸石包括 ZSM-5 (US 3,702,886)、ZSM-11 (US 3,709,979)、ZSM-12 (US 3,832,449)、ZSM-22 (US 4,556,477)、ZSM-23 (US 4,076,842)。欧洲专利 EP0378916B1 描述了 NES 类型沸石和制备 NU-87 的方法。EUO 结构类型 EU-I 沸石描述于 US 4,537,754 中。MAPO-36 描述于 US 4,567,029 中。MAPSO-31 描述于 US 5,296,208 中并且典型的 SAPO 组合物描述于 US 4,440,871 中, 包括 SAPO-5、SAPO-11 和 SAPO-41。

[0074] 任选使用难熔粘合剂或基体以有助于生产烷基转移催化剂, 提供强度并降低生产成本。该粘合剂应在组合物中均匀且对在该方法中所用条件较难熔。合适的粘合剂包括无机氧化物如一种或多种氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化铬、氧化钛、氧化硼 (boria)、氧化钍 (thoria)、磷酸盐、氧化锌和二氧化硅。氧化铝为优选的粘合剂。

[0075] 该烷基转移催化剂还可含有任选的金属组分。一种优选的金属组分为 VIII 族 (IUPAC8-10) 金属, 包括镍、铁、钴和铂族金属。铂族, 即铂、钯、铑、钌、铱和铱中, 尤其优选铂。另外优选的金属组分为铯并且它将用于以下概述。该金属组分可以以化合物如氧化物、硫化物、卤化物或卤氧化物与复合物的一种或多种其他组分的化学组合存在于最终催化复合物中。铯金属组分可以以任何合适的方式如共沉淀、离子交换、共研磨或浸渍掺入该催化剂中。制备该催化剂的优选方法包括使用可溶可分解的铯金属化合物以较均匀的方式浸渍该载体材料。通常可使用的铯化合物包括高铯酸铵、高铯酸钠、高铯酸钾、氧氯钾铯、六氯铯 (IV) 酸钾、氯化铯、七氧化二铯、高铯酸等化合物。优选该化合物为高铯酸铵或高铯酸, 因为无需额外步骤以除去任何共污染的物质。

[0076] 该烷基转移催化剂可任选含有另外的金属组分连同以上所述那些金属组分或包含另外的金属组分而不是那些金属组分整体。催化剂的另外金属组分包括例如锡、锗、铅和铟及其混合物。可将催化有效量的这类另外金属组分通过本领域已知的任何方式掺入该催化剂中。

[0077] 然后将由烷基转移区 10 所得流出物 67 引入蒸气 - 液体分离器 11 从而提供富氢气态料流 68, 其在变压吸附器 15 中提纯。将尾气 69 单独回收。

[0078] 在变压吸附器 15 中, 将氢气产物 70 的纯度提高至至少 99.5 重量%, 更通常为 99.8 重量%, 甚至更通常为 99.9 重量%。将基本纯氢气料流 70 在压缩机 16 的一个或多个阶段中压缩并与来自胺涤气器 4 的料流 55 一起在高压下以料流 52A 供入氢化处理区 1 并以料流 52B 供入氢化裂化区 2, 其中其基本完全消耗。

[0079] 因此根据本发明实施方案, 该氢气的单程加工显著节约了设备成本和操作成本。此外, 首先将补充氢气料流 66 用于脱氢器 9 和烷基转移反应器 10, 其中该低纯度不引起操作问题从而为吸热反应提供热量并提供优选的高氢气 / 烃类摩尔比。然后将富氢尾气在使用之前在单变压吸附单元中提纯并压缩一次。

[0080] 将来自蒸气 - 液体分离器 11 的石脑油沸程 C_5^+ 液体含芳族化合物烃类 71 在脱己烷塔 12 中分馏。在实施方案中, 将汽油料流 62 与脱己烷塔 12 的进料合并从而除去在低于苯料流 72 温度下沸腾的烃类。在实施方案中, 该料流的一部分可以以料流 73 送至 LPG 和轻质石脑油回收单元 17。其余从该系统除去。

[0081] 在一个实施方案中, 将苯馏分 94 与塔底物馏分 75 合并, 并进一步在甲苯塔 13 中分馏。然后将来自甲苯塔 13 的塔顶料流 96 送回烷基转移反应 10。该实施方案使二甲苯生产最大。在另外实施方案中, 为以二甲苯生产为代价生产更多苯和甲苯, 可将料流 74 和 76 送至产物罐。例如如果操作者希望生产另外的高辛烷汽油, 则提高苯 / 甲苯净产物流速, 因此减少了整个二甲苯生产。这易于得到的特征提供了生产不同产物种类的非常灵活的方式。

[0082] 在图 2 中还显示了另外优选的实施方案。在该实施方案中, 将苯 74 从该系统除去, 并将塔底物料流 75 提供给甲苯塔 13。将塔顶甲苯料流 76 再循环至与轻质石脑油 65 合并。

[0083] 在所有实施方案中, 将来自甲苯塔 13 的塔底物 77 送至烷基转移 / 裂化塔 14 用于另外的分馏。在本发明实施方案中, 三股料流从烷基转移 / 裂化塔 14 取出。塔顶料流 78 包含二甲苯产物。塔底物 79 包含具有至少 10 个碳原子的芳族化合物。具有 9 或 10 个碳原子的芳族烃类以料流 80 取出, 并且, 在所示实施方案中, 直接送回烷基转移 / 裂化反应器

10 的进料。

[0084] 可以看出,本发明实施方案提供用于生产柴油和芳族化合物的包含氢化裂化区和芳族化合物区的多区域方法,其中降低或消除了对再循环气体压缩机的需要且使氢气循环路径为单程,即不需要显著再循环。该方法典型的是,将含不纯氢气的料流用作该方法用的氢气源。然而,在本发明实施方案中,将不纯料流引入进料加热器用于芳族化合物部分并用于降低补偿在脱氢反应中反应吸收的热量的需要,且基本消除芳族化合物区中对围绕脱氢器和烷基转移反应器的含氢再循环的需要。本发明实施方案还对氢气补充提供“单程”流动路径并将用于氢气提纯的变压吸附单元数减少为一个。根据本发明实施方案,更好地平衡了该方法的氢气需求,因为氢气基本在氢化处理和氢化裂化反应步骤中消耗。

[0085] 尽管参考包括所述实施本发明优选模式的特定实施例对本发明进行描述,但本领域熟练技术人员应理解上述系统和技术的众多变化和组合包括在所附权利要求书中提出的本发明的精神和范围内。

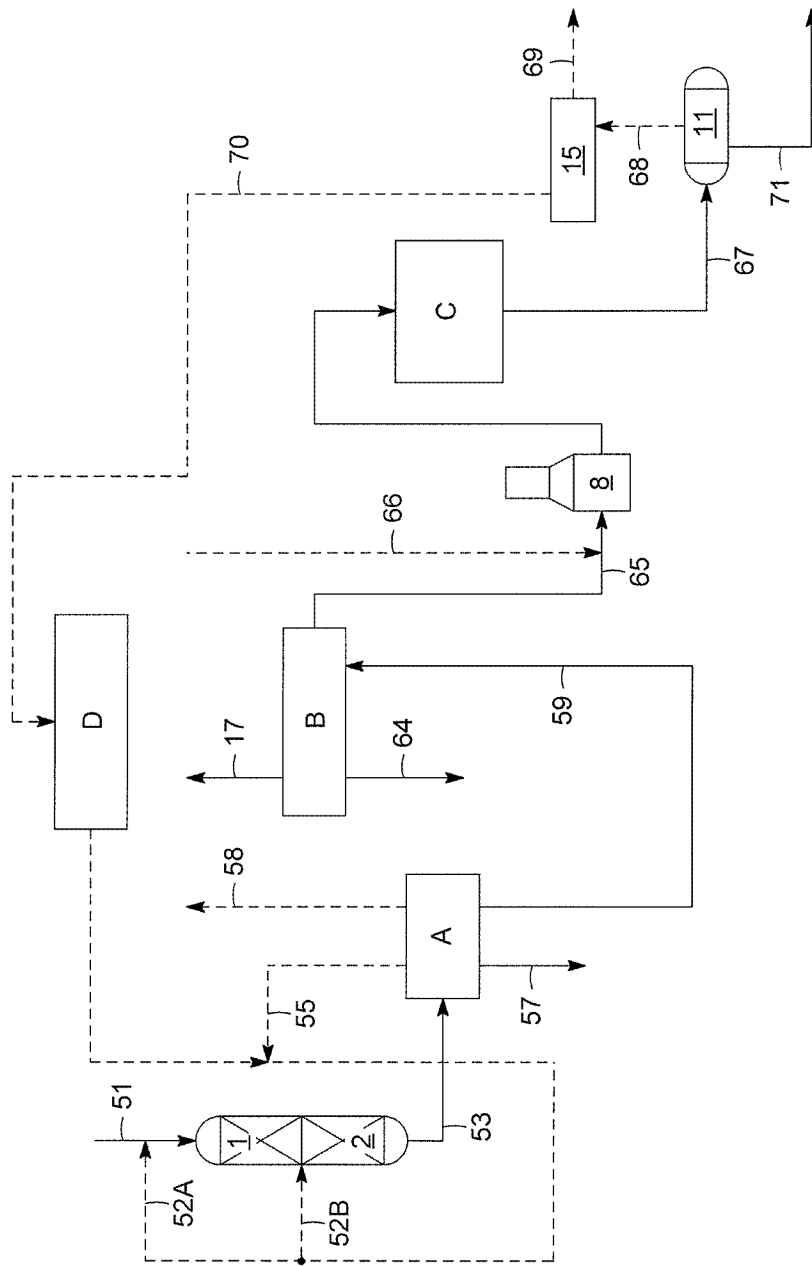


图 1

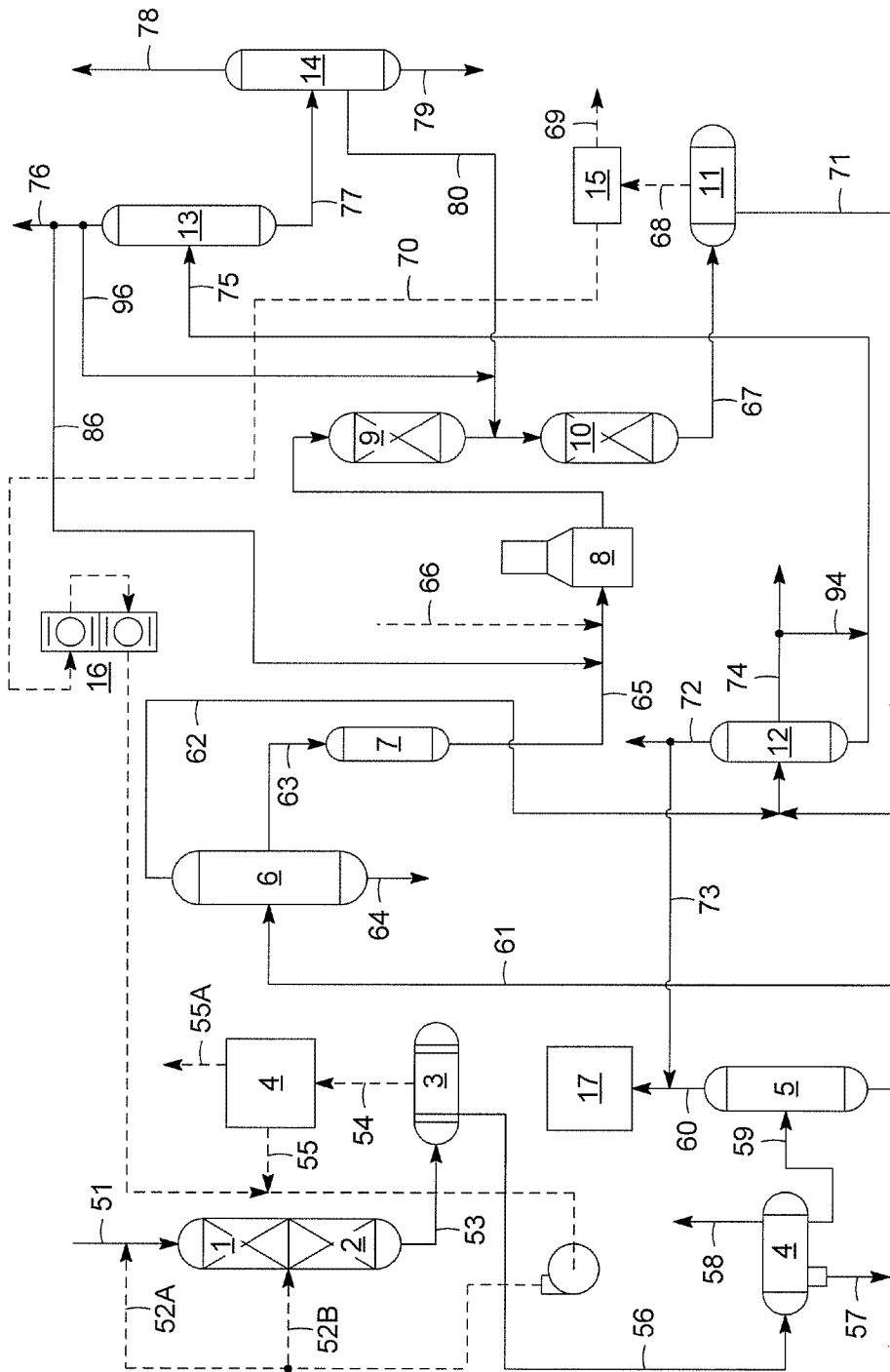


图 2