

一种由含乙苯的 C₈ 芳烃生产对二甲苯和乙苯的方法

技术领域

本发明为一种由含乙苯的 C₈ 芳烃生产对二甲苯和乙苯的方法，具体地说，是一种通过液相吸附分离组合工艺生产对二甲苯和乙苯的方法。

背景技术

对二甲苯是重要的化工原料，用于生产对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯，用于合成纺织用品及各种塑料制品。

二甲苯的来源主要有煤焦油馏分、石油重整产物和热裂解产物等。通过精馏可以得到富含乙苯和二甲苯的 C₈ 芳烃混合物。C₈ 芳烃包括乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯。在现有技术中，对二甲苯主要是从 C₈ 芳烃中通过分离得到，为生产更多的对二甲苯需要将吸附分离得到的间二甲苯和邻二甲苯转化为对二甲苯，再循环回吸附分离装置分离其中的对二甲苯。

对上述吸附分离对二甲苯技术的改善是本领域研究的重要方向，不仅涉及到每个单元步骤的改善，还涉及整个系统或多个步骤的结合。

CN100506765C 公开了一种对二甲苯与苯乙烯的联产方法，将含二甲苯、乙苯和 C₉~C₁₀ 烃的物料送入蒸馏塔，通过蒸馏分离其中的 C₈ 芳烃和 C₉~C₁₀ 烃，将所述的 C₈ 芳烃通入模拟移动床的吸附塔，将 C₈ 芳烃中的对二甲苯 (PX) 分离出来，其它组分进入乙苯脱氢反应区使其中的乙苯生成苯乙烯，从脱氢产物中分离出苯乙烯，其余未转化的乙苯、间二甲苯和邻二甲苯与异构化催化剂接触进行液相异构化反应，异构化反应产物再循环回蒸馏塔。

CN1886357B 公开了一种包括一个吸附步骤和两个异构化步骤的制备对二甲苯的方法，用包含至少 5 个区的模拟移动床将含乙苯和二甲苯的 C₈ 芳烃分成含有 90~95wt% 对二甲苯的抽出液；富含乙苯和部分间二甲苯、邻二甲苯的中间残液；基本上含间二甲苯和邻二甲苯的残液 2。将中间残液在气相中异构化，使其中的乙苯转化为二甲苯，将残液 2 在液相低温下异构化。

CN103373891B 公开了一种从 C₈ 芳烃中吸附分离生产对二甲苯和

乙苯的方法，将 C₈ 芳烃用液相吸附分离，得到含对二甲苯的抽出油和含乙苯、间二甲苯和邻二甲苯的抽余油，将抽余油通过气相变压吸附分离得到乙苯；气相变压吸附得到的间二甲苯和邻二甲苯在温和的条件下进行异构化反应。

- 5 CN103201240B 公开了一种对二甲苯的制备方法，在从 C₈ 芳烃中分馏对二甲苯后，将贫对二甲苯的物料分成两部分在并联的液相异构化单元和气相异构化单元中加工；并在实施例证实这样的操作方式可以降低生产对二甲苯的能量消耗。

10 发明内容

本发明的目的是提供一种由含乙苯的 C₈ 芳烃生产对二甲苯和乙苯的方法，该法先将原料采用吸附分离得到乙苯，再采用对二甲苯吸附分离装置分离得到对二甲苯，其余二甲苯组分进行异构化，然后再返回对二甲苯吸附分离装置，可得到高纯度对二甲苯和乙苯。

- 15 本发明提供的由含乙苯的 C₈ 芳烃生产对二甲苯和乙苯的方法，包括如下步骤：

(1) 将含乙苯的 C₈ 芳烃送入乙苯液相吸附分离装置，使其中的乙苯被乙苯吸附剂床层中的吸附剂吸附，不被吸附的组分排出吸附剂床层作为吸余液，用解吸剂冲洗吸附剂床层脱附其中的乙苯得到吸出液，
20 分别脱除吸出液和吸余液中的解吸剂，得到乙苯和吸余油，

- (2) 将 (1) 步所得的吸余油送入对二甲苯吸附分离装置，其中的对二甲苯被对二甲苯吸附剂床层中的吸附剂吸附，不被吸附的组分作为抽余液排出吸附剂床层，用解吸剂冲洗吸附剂床层脱附其中的对二甲苯得到抽出液，分别脱除抽出液和抽余液中的解吸剂，得到对二甲苯产品和抽余油，
25 甲苯产品和抽余油，

(3) 将 (2) 步所得的抽余油送入二甲苯异构化装置，在二甲苯异构化催化剂作用下进行二甲苯异构化，将异构化产物进行分馏，分馏得到的 C₇-芳烃排出装置，其余芳烃作为 (2) 步吸附分离装置的原料。

- 30 本发明方法通过设置乙苯吸附分离装置先将原料中的乙苯分离出来，得到高纯乙苯产品，再将其余的低乙苯含量 C₈ 芳烃进行吸附分离，分离其中的对二甲苯，其余 C₈ 芳烃进行异构化，可有效提高对二甲苯

吸附分离效率，提高对二甲苯产量，并副产高纯乙苯。

附图说明

图 1 为现有技术由 C₈ 芳烃生产对二甲苯的流程示意图。

5 图 2 为本发明由 C₈ 芳烃生产对二甲苯和乙苯的流程示意图。

具体实施方式

本发明方法在吸附分离 C₈ 芳烃的装置前设置乙苯吸附分离装置，使含乙苯和二甲苯的 C₈ 芳烃原料中的乙苯通过吸附与二甲苯分离，得到的低乙苯含量的 C₈ 芳烃再进行液相吸附分离将其中的对二甲苯分离出来，然后将其余组分送入异构化装置进行异构化反应生成对二甲苯，再将异构化产物返回对二甲苯吸附分离装置。所述方法使吸附分离对二甲苯及异构化反应形成的回路中，参与循环的乙苯含量降低，因而可使对二甲苯吸附分离装置更加高效，异构化装置操作苛刻度降低。

10 与现有技术相比，在对二甲苯产量相同的情况下，所用吸附剂、异构化催化剂和 C₈ 芳烃原料均有所降低，增加的乙苯吸附分离装置规模较小，只需使用少量的乙苯吸附剂，并且可得到高纯度乙苯产品。

本发明方法（1）步和（2）步优选均采用液相模拟移动床装置吸附分离目的产物，所用吸附剂分多个床层装填于液相模拟移动床装置的吸附塔中。吸附分离过程中，吸附原料、解吸剂、抽出液、抽余液四股进出物料将吸附塔中的吸附剂床层分成四个功能区，解吸剂和抽出液之间的吸附剂床层为解吸区，抽出液和吸附进料之间的吸附剂床层为提纯区，吸附进料和抽余液之间的吸附剂床层为吸附区，抽余液和解吸剂之间的吸附剂床层为缓冲区。

20

25 本发明（1）步优选采用液相模拟移动床装置吸附分离含乙苯的 C₈ 芳烃中的乙苯，吸附分离温度优选 70~180℃、压力优选 0.2~2.0MPa。

（1）步所述的从 C₈ 芳烃中吸附分离乙苯，可采用两种方案。

第一种方案所用乙苯吸附剂包括 95~99.5 质量%的 CsNaX 沸石和 0.5~5 质量%的粘结剂，其中 Cs/Na 的摩尔比为 1.5~10.0、优选 2~6，解吸剂为甲苯。所述乙苯吸附剂详细的制备方法参见 CN106552582B。

30

第一种方案中，（1）步所述用于吸附分离乙苯的液相模拟移动床装置的吸附剂床层数优选 8~24。吸附分离的四个功能区解吸区、提纯

区、吸附区、缓冲区的吸附剂床层数比例为 16~26%: 37~47%: 20~30%: 7~17%。解吸剂中水含量优选不大于 15ppm、更优选为 1~15ppm, 吸附分离乙苯所用的解吸剂体积流量和吸附原料体积分流量的比优选为 0.6~5.0。

- 5 第二种方案所用乙苯吸附剂包括 95~99.5 质量%的 X 沸石和 0.5~5 质量%的粘结剂, 所述的 X 沸石的阳离子位为 Ba 或者 Ba 和 K 占据, 解吸剂为苯。

优选地, 所述的乙苯吸附剂中 Na_2O 含量小于 0.6 质量%。当 X 沸石的阳离子位为 Ba 占据时, 所述吸附剂中 BaO 含量优选 35~45 质量%,
10 当 X 沸石的阳离子位为 Ba 和 K 占据时, 所述吸附剂中 BaO 含量优选 25~35 质量%, K_2O 含量优选 7~10 质量%。

第二种方案中, (1) 步所述用于吸附分离乙苯的液相模拟移动床装置的吸附剂床层数优选 8~24。吸附分离的四个功能区解吸区、提纯区、吸附区、缓冲区的吸附剂床层数比例为 16~26%: 37~47%: 20~30%:
15 7~17%。解吸剂中水含量优选为 50~100ppm、更优选 70~90ppm, 吸附分离乙苯所用的解吸剂体积流量和吸附原料体积分流量之比优选为 0.6~3.0, 更优选 1.0~2.0。

本发明 (2) 步优选采用液相模拟移动床吸附分离对二甲苯, 吸附分离温度优选 110~200℃、压力优选 0.4~2.0MPa。

- 20 (2) 步吸附分离所用吸附剂优选包括 95~99.5 质量%的 X 沸石和 0.5~5 质量%的粘结剂, 所述的 X 沸石的阳离子位为 Ba 或者 Ba 和 K 占据。详细制备方法可参见 CN101497022B。

本发明所述吸附剂中粘结剂优选为高岭土。

优选地, (2) 步吸附分离所用解吸剂为甲苯或对二甲苯。

- 25 (2) 步所用液相模拟移动床吸附塔吸附剂床层数优选 8~24, 吸附分离的四个功能区解吸区、提纯区、吸附区、缓冲区的吸附剂床层数比例为 16~26%: 37~47%: 20~30%: 7~17%。

(2) 步脱除抽出液和抽余液中的解吸剂后得到抽出油和抽余油, 抽出油为对二甲苯产品, 抽余油富含邻二甲苯和间二甲苯。优选地,
30 分别采用精馏塔分离抽出液和抽余液中的解吸剂, 精馏塔操作温度和压力根据所用解吸剂沸点确定, 并确定解吸剂从塔顶或从塔底排出, 精馏所得的解吸剂可重新利用。同样地, (1) 步也可采用精馏塔分别

脱除吸出液和吸余液中的解吸剂，得到吸出油和吸余油，其中吸出油为乙苯。

本发明（3）步为将（2）步所得抽余油进行二甲苯异构化，所述二甲苯异构化反应温度优选为 210~360℃，压力优选为 0.1~4.0MPa，
5 抽余油通过催化剂的质量空速优选 11~20h⁻¹，氢/烃摩尔比优选 0~0.9，即异构化可在临氢或非临条件下进行，在临氢条件下进行时，氢/烃摩尔比优选 0.1~0.9。

由于异构化装置进料中的乙苯含量大幅降低，异构化的操作苛刻度可以降低，气相反应时，温度优选 330~360℃，压力优选 0.1~2.0MPa，
10 氢/烃摩尔比优选 0.2~0.9；液相反应时，温度优选 210~300℃，压力优选 1.5~4.0MPa，仅需将低于溶解度极限的氢气通入液相进料中。

由于二甲苯异构化反应物中乙苯含量减少，反应条件相对温和，反应产物中的苯、甲苯和 C₉+芳烃等副产物较少，异构化反应后的分馏负荷降低，脱除的 C₇-芳烃（碳原子数小于等于 7 的芳烃）和 C₉+芳烃
15 量均较少，尤其是 C₉+芳烃量很少，因而可不设置脱除 C₉+芳烃的分馏设备，仅用一个分馏塔分离 C₇-芳烃和 C₈+芳烃，C₇-芳烃排出装置，C₈+芳烃作为（2）步吸附分离装置的原料。也可将异构化产物分馏，优选两个精馏塔进行分馏，得到的 C₇-芳烃和 C₉+芳烃排出装置，C₈芳烃作为（2）步吸附分离装置的原料。

20 本发明（3）步所述的二甲苯异构化催化剂优选包括 15~90 质量%的 ZSM-5 和/或 ZSM-11 沸石和 10~85 质量%的氧化铝。

优选地，所述二甲苯异构化催化剂包括 15~90 质量%的 ZSM-5 和/或 ZSM-11 沸石、1~5 质量%的丝光沸石和 5~84 质量%的氧化铝。其制备方法可参见 CN103418422B。

25 可选地，本发明方法（2）步中，在（1）步所得吸余油中再外加一股低乙苯含量的 C₈芳烃组分。

外加的低乙苯含量的 C₈芳烃组分与（1）步所得吸余油的质量比优选为 0.1~0.8。

本发明（1）步所述的吸余油及（2）步外加的低乙苯含量的 C₈芳烃组分中乙苯含量优选不大于 3 质量%，更优选不大于 2 质量%。该低乙苯含量的 C₈芳烃原料可为甲苯歧化产物、甲苯歧化与烷基转移产物、
30 甲苯甲醇甲基化产物的物料中的一种或几种。

本发明中，(1)步所述含乙苯的C₈芳烃中乙苯含量优选为10~30质量%、更优选10~25质量%。该富含乙苯和二甲苯的C₈芳烃原料可为煤焦油、重整产物、烷基转移产物和其它含有C₈芳烃化合物的物料中的一种或几种。

5 下面结合附图详细说明本发明。

图1为现有技术由C₈芳烃生产对二甲苯的流程示意图。含乙苯和二甲苯的C₈芳烃通过管线1和来自管线8的循环物料混合，经管线2送至对二甲苯吸附分离装置10，经吸附分离，得到富含对二甲苯的抽出液，脱除抽出液中的解吸剂，得到对二甲苯纯度为99.5质量%或更
10 高的抽出油，经管线3排出，为对二甲苯产品，得到的贫对二甲苯C₈芳烃物料为抽余液，脱除其中的解吸剂后得到的抽余油经管线4送至气相二甲苯异构化装置20进行二甲苯异构化，将邻二甲苯和间二甲苯转化为对二甲苯。所述过程得到的抽出液和抽余液中的解吸剂均采用精馏塔脱除（图1中未画出）。可选地，在通过管线11提供的氢气存在下，气相二甲苯异构化过程可将其中含有的乙苯转化形成苯和乙烷
15 或者将乙苯转化为接近热力学平衡的二甲苯。二甲苯异构化产物经管线5送至分馏装置30，一般采用两个精馏塔分馏，第一分馏塔分馏得到的C₇-芳烃物料由管线6排出，第二分馏塔所得的C₉+芳烃的物料经管线7排出，所得的C₈芳烃通过管线8循环回管线2，再由管线2进入对二甲苯吸附分离装置10。可选地，将一股外加的低乙苯含量的C₈芳烃由管线9加入管线2，所述外加C₈芳烃中的乙苯含量低于由管线1
20 进入的C₈芳烃中的乙苯含量。

图2为本发明由C₈芳烃生产乙苯和对二甲苯的流程示意图。含乙苯和二甲苯的C₈芳烃通过管线101送入乙苯液相吸附分离装置140的
25 吸附塔中，其中的乙苯被吸附剂床层中的乙苯吸附剂吸附，不被吸附的组分排出吸附剂床层作为吸余液，用解吸剂冲洗吸附剂床层脱附其中的乙苯得到吸出液，得到的吸出液和吸余液分别由设置的精馏塔通过精馏脱除其中的解吸剂，得到的吸出油经过管线112排出，为乙苯产品，其纯度大于等于99.85质量%，也可大于等于99.9质量%。得到
30 的吸余油由管线113排出，经管线102送至对二甲苯吸附分离装置110（乙苯液相吸附分离装置140中的吸附塔和脱除吸出液和吸余液中的解吸剂的精馏塔未画出）。

送至对二甲苯吸附分离装置 110 的抽余油经吸附分离，得到富含对二甲苯的抽出液，脱除抽出液中的解吸剂，得到对二甲苯纯度为 99.5 质量%或更高的抽出油，经管线 103 排出，为对二甲苯产品，得到的不被吸附剂吸附的贫对二甲苯 C₈ 芳烃物料为抽余液，脱除其中的解吸剂后得到的抽余油经管线 104 送至二甲苯异构化装置 120 进行二甲苯异构化。上述吸附分离过程得到的抽出液和抽余液分别由设置的精馏塔（图 2 中未画出）通过精馏脱除其中的解吸剂。由于对二甲苯吸附分离装置 110 的物料中乙苯含量低，吸附分离对二甲苯的效率提高，能耗下降。

10 所述的抽余油经 104 送至二甲苯异构化装置 120 进行二甲苯异构化，将邻二甲苯和间二甲苯转化为对二甲苯。所述二甲苯异构化可采用气相或液相反应进行。若采用气相异构化反应，可选地，通过管线 111 提供适量氢气，以延长催化剂使用寿命。由于管线 104 送入二甲苯异构化装置 120 的反应物中乙苯含量低，异构化反应可在较低的反应温度和氢/烃摩尔比的缓和条件下操作，可以降低二甲苯异构化反应中的二甲苯损失并降低操作费用。

二甲苯异构化装置 120 得到的二甲苯异构化产物经管线 105 送至分馏装置 130 进行分馏，优选采用精馏塔分馏，分馏所得的 C₇-芳烃物料由管线 106 排出，C₉+芳烃经管线 107 排出，C₈ 芳烃通过管线 108 循环回管线 102，再由管线 102 进入对二甲苯吸附分离装置 110。可选地，将一股外加的低乙苯含量的 C₈ 芳烃由管线 109 加入管线 102，所述外加 C₈ 芳烃中的乙苯含量低于由管线 101 进入的 C₈ 芳烃中的乙苯含量。

由于本发明所述二甲苯异构化产生的副产物少，分馏装置 130 可采用两个精馏塔分别分离 C₇-芳烃和 C₉+芳烃，也可不脱除 C₉+芳烃，而采用一个分馏塔分离 C₇-芳烃和 C₈+芳烃，将 C₈+芳烃通过管线 108 循环回管线 102，再由管线 102 进入对二甲苯吸附分离装置 110。

下面通过实例进一步说明本发明，但本发明并不限于此。

实例 1

30 按 CN101497022B 实例 2 的方法制备对二甲苯或乙苯吸附剂 B。

（1）制备小晶粒 X 沸石：在 100 升合成釜中加入 16.4 千克偏铝酸钠溶液（其中含 Al₂O₃ 17.3 质量%，Na₂O 21.0 质量%）、11.0 千克

去离子水和 2.9 千克氢氧化钠，搅拌使固体碱完全溶解，然后加入 11.8 千克硅酸钠溶液（其中含 SiO_2 28.3 质量%， Na_2O 8.8 质量%），搅拌至混合均匀，25℃静置老化 20 小时制得导向剂。

25℃，向 2000 升釜中加入 255 千克硅酸钠溶液、1001 千克去离子水、37 千克氢氧化钠，搅拌使之充分混合，并在搅拌下加入 227 千克偏铝酸钠，然后加入 15 千克的导向剂，继续搅拌至混合均匀，升温至 100℃，静止晶化 4 小时。产物经水洗至洗涤液 pH 值小于 10，过滤、80℃干燥 12 小时得到 NaX 型沸石。由晶胞常数计算得到该沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 2.19，扫描电镜观测其平均晶粒粒径为 0.7 微米。

10 (2) 滚球成型：将 88 千克（干基质量，下同）(1) 步制备的 NaX 型沸石与 9 千克高岭土（含高岭石 90 质量%，山西临汾产）和 3.4 千克田菁粉混合均匀形成混合粉料，放入转盘中边滚动边喷入适量的浓度为 5.0 质量%的碳酸钠水溶液，以使固体混合粉料附聚成小球，滚球时喷入的碳酸钠水溶液量为固体混合粉料的 28 质量%。筛取直径为 15 0.35~0.80 毫米的小球，80℃干燥 10 小时，空气流中 540℃焙烧 4 小时。

(3) 原位晶化：将上述焙烧后的小球按液/固体积比 2.0:1 的比例，用氢氧化钠和硅酸钠的混合溶液，所述混合溶液中含 Na_2O 4.3 质量%、 SiO_2 2.1 质量%，在 96℃静置处理 4.0 小时，使其中的高岭土原位晶化转化为 X 沸石。原位晶化处理后所得的小球用去离子水洗涤至 20 洗涤液 pH 值为 9.0，80℃干燥 12 小时，500℃焙烧 2 小时，测定其甲苯吸附容量为 0.230 克/克，相当于聚结小球中 X 沸石的含量为 97.9 质量%，粘结剂含量为 2.1 质量%。

(4) 离子交换：取原位晶化处理并焙烧后的小球用常规柱式连续法进行离子交换，交换液为 0.18mol/L 的硝酸钡溶液，在 92℃、常压、25 交换液体积空速 4.0 h^{-1} 的条件下进行钡离子交换 10 小时，所用硝酸钡溶液与小球的体积比为 40:1。交换完成后，用 10 倍小球体积的去离子水洗涤，220℃氮气流中干燥 6 小时，制得吸附剂 B，600℃焙烧 2 小时测定其灼减量为 4.5 质量%， Na_2O 为 0.55 质量%、 BaO 为 39.5 质量%。

30

实例 2

按 CN103418422B 实例 9 的方法制备二甲苯异构化催化剂 C。

取 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 70 的 ZSM-11 沸石、丝光沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 11) 和 γ -氧化铝粉料按 58.5: 1.5: 40 的干基质量比混匀, 加入占粉料总质量 50% 的浓度为 2 质量% 的硝酸水溶液混捏成型, 120℃ 干燥 2 小时, 600℃ 空气中焙烧 3 小时, 再用浓度为 3 质量% 的 NH_4Cl 水溶液于 90℃ 进行离子交换 3 小时, 将固体于 60℃ 干燥 6 小时, 空气中 500℃ 焙烧 4 小时, 制得复合载体 a。

取复合载体 a 装入反应器升温至 500℃, 通入含水蒸汽的空气处理 8 小时, 所述空气通过催化剂的体积空速为 800 小时^{-1} , 空气中水含量为 25 体积%, 得复合载体 b。

10 将复合载体 b 用氯铂酸溶液, 以液/固体积比为 2: 1 的比例浸渍 12 小时, 氯铂酸溶液中铂含量应使复合载体中铂含量为 0.02 质量% (相对于干基载体)。将浸渍后固体于 60℃ 干燥 6 小时, 空气中 500℃ 焙烧 4 小时, 得载铂催化剂 C, 其中以复合载体为基准计的铂含量为 0.02 质量%, 复合载体中含 58.5 质量% 的 HZSM-11 沸石、1.5 质量% 的氢型
15 丝光沸石和 40 质量% 的 γ -氧化铝。

实例 3

制备乙苯吸附剂 A。

取实例 1 (3) 步制备的 X 沸石含量为 97.9 质量% 的聚结小球, 将
20 聚结小球置于交换柱中, 用 0.5mol/L 的 CsCl 溶液, 在 95℃、0.1MPa、交换液体积空速 4.0 h^{-1} 的条件下交换 10h, Cs 离子交换度为 77 摩尔%, 交换完成后在相同条件下用 10 倍于聚结小球质量的去离子水洗涤, 然后 230℃ 空气中干燥 4h, 制得乙苯吸附剂 A, 其中 Cs/Na 的摩尔比为 3.4: 1, 600℃ 焙烧 2h 测定的灼减量为 0.5 质量%。

25

对比例 1

按图 1 所示的现有技术方法, 按年产 1000 千吨对二甲苯的规模由 C_8 芳烃生产 PX。

来自管线 1 的富含乙苯和二甲苯的 C_8 芳烃与来自管线 8 的二甲苯
30 异构化的 C_8 芳烃混合后经管线 2 进入对二甲苯吸附分离装置 10。经过对二甲苯吸附分离, 得到的抽出油由管线 3 排出, 为对二甲苯产品, 得到的抽余油经管线 4 进入二甲苯异构化反应装置 20 进行气相异构化

反应，反应所需氢气由管线 11 进入二甲苯异构化反应装置 20，反应产物经管线 5 进入分馏装置 30，分馏装置 30 设两个精馏塔，第一分馏塔塔顶分馏得到的 C₇-芳烃物料由管线 6 排出，塔底组分进入第二分馏塔，塔底所得的 C₉+芳烃由管线 7 排出，塔顶得到的 C₈ 芳烃由管线 8 返回，再由管线 2 进入对二甲苯吸附分离装置 10。主要管线物流组成及流量见表 1。

对二甲苯吸附分离装置 10 为液相模拟移动床吸附分离装置，吸附塔装填的吸附剂为实例 1 所述的对二甲苯吸附剂 B，装填量为 1165 吨，操作温度为 170℃，操作压力为 0.8MPa，解吸剂为对二乙苯，模拟移动床吸附剂床层数为 24，循环周期为 28 分钟，解吸区、提纯区、吸附区和缓冲区的吸附剂床层数分别为 5、10、6 和 3。

二甲苯异构化反应装置 20 反应器装填的催化剂为实例 2 所述的异构化催化剂 C，装填量为 57.3 吨，二甲苯异构化反应温度为 370℃，压力为 0.6MPa，反应器进料质量空速为 8h⁻¹，氢/烃摩尔比 1.0。

第一分馏塔塔底温度 161℃,压力为 0.04MPa，塔板数为 42。

第二分馏塔塔底温度 195℃,压力为 0.04MPa，塔板数为 51。

表 1

物料名称	流量，千吨/年	组分含量，质量%				
		EB	PX	MX	OX	其它
管线 1	1262.4	17.00	19.00	40.00	24.00	-
管线 2	4661.3	6.14	21.85	48.94	21.87	1.20
管线 3	1000.0	0.04	99.80	0.10	0.06	-
管线 4	3661.3	7.80	0.56	62.28	27.82	1.54
管线 5	3666.2	1.95	21.23	48.45	19.54	8.83
管线 8	3398.9	2.10	22.90	52.26	21.08	1.66

表中 EB—乙苯，PX—对二甲苯，MX—间二甲苯，OX—邻二甲苯

20

实例 4

按图 2 所示的本发明方法，按年产 1000 千吨对二甲苯的规模由 C₈ 芳烃生产 PX 和乙苯。

富含乙苯和二甲苯的 C₈ 芳烃经管线 101 送至乙苯液相吸附分离装

置 140 中的吸附塔，其中的乙苯被乙苯吸附剂床层中的吸附剂吸附，不被吸附的组分排出吸附剂床层作为吸余液，用解吸剂冲洗吸附剂床层脱附其中的乙苯得到吸出液，得到的吸出液和吸余液分别由设置的精馏塔通过精馏脱除其中的解吸剂，得到的吸出油经过管线 112 排出，
5 为乙苯产品；得到的吸余油由管线 113 排出，与来自管线 108 的异构化产物中的 C₈ 芳烃混合经管线 102 进入对二甲苯吸附分离装置 110。经过对二甲苯吸附分离，得到的抽出油由管线 103 排出，为对二甲苯产品，得到的抽余油经管线 104 进入二甲苯异构化反应装置 120 进行气相异构化反应，反应所需氢气由管线 111 进入二甲苯异构化反应装
10 置 120，反应产物经管线 105 进入分馏装置 130，分馏装置 130 设两个精馏塔，第一分馏塔塔顶分馏得到的 C₇-芳烃物料由管线 106 排出，塔底组分进入第二分馏塔，塔底所得的 C₉+芳烃由管线 107 排出，塔顶得到的 C₈ 芳烃由管线 108 返回，再由管线 102 进入对二甲苯吸附分离装置 110。主要管线物流组成及流量见表 2。

15 乙苯液相吸附分离装置 140 中反应吸附塔装填的吸附剂为实例 3 所述的乙苯吸附剂 A，装填量为 385 吨，吸附分离操作温度为 110℃，压力为 0.6MPa，解吸剂为甲苯，解吸剂中水含量为 5ppm，吸附塔解吸剂体积流量和吸附进料的体积流量之比为 1.2。模拟移动床吸附剂床层数为 16，循环周期为 28 分钟，解吸区、提纯区、吸附区和缓冲区的吸
20 附剂床层数分别为 3、7、4、2。

对二甲苯吸附分离装置 110 为液相模拟移动床吸附分离装置，吸附塔装填的吸附剂为实例 1 所述的对二甲苯吸附剂 B，装填量为 990 吨，操作温度为 170℃，操作压力为 0.8MPa，解吸剂为对二乙苯，模拟移动床吸附剂床层数为 24，循环周期为 28 分钟，解吸区、提纯区、
25 吸附区和缓冲区的吸附剂床层数分别为 5、10、6 和 3。

二甲苯异构化反应装置 120 反应器装填的催化剂为实例 2 所述的异构化催化剂 C，装填量为 35.3 吨，二甲苯异构化反应温度为 350℃，压力为 0.5MPa，反应器进料质量空速为 12h⁻¹，氢/烃摩尔比 0.8。

第一分馏塔和第二分馏塔及操作条件均同对比例 1。

30

表 2

物料名称	流量, 千吨/年	组分含量, 质量%				
		EB	PX	MX	OX	其它
管线 101	1234.9	17.00	19.00	40.00	24.00	-
管线 112	199.7	99.85	0.06	0.05	0.04	-
管线 113	1035.2	1.01	22.65	47.72	28.62	-
管线 102	4401.8	0.37	23.14	52.01	23.26	1.22
管线 103	1000.0	0.01	99.80	0.12	0.07	-
管线 104	3401.8	0.47	0.60	67.27	30.08	1.58
管线 105	3406.0	0.17	23.01	52.73	21.36	2.73
管线 108	3366.6	0.17	23.28	53.35	21.61	1.59

对比例 1、实例 4 原料消耗及吸附剂、催化剂装填量对照表见表 3。
 由表 3 可知, 对于年产 1000 千吨的对二甲苯装置, 实例 4 方法与对比
 5 例 1 方法相比, 原料消耗减少 2.2%, 异构化催化剂 C 总装量共计减少
 22 吨, 减少 38.4%, 对二甲苯吸附剂 B 装量减少共计 175 吨, 减少 15%,
 乙苯吸附剂装量增加 385 吨, 产出乙苯 199.7 千吨/年。乙苯的纯度为
 99.85 质量%, 收率为 95 质量%。

10 表 3

	对比例 1	实例 4
高乙苯 C ₈ 芳烃原料, 千吨/年	1262.4	1234.9
异构化催化剂 C 总装量, 吨	57.3	35.3
对二甲苯吸附剂 B 总装量, 吨	1165	990
乙苯吸附剂 A 总装量, 吨	-	385
对二甲苯产量, 千吨/年	1000	1000
乙苯产量, 千吨/年	-	199.7

实例 5

按实例 4 的方法, 按年产 1000 千吨对二甲苯的规模由 C₈ 芳烃生产
 PX 和乙苯。不同的是乙苯液相吸附分离装置 140 中吸附塔装填的吸附

剂为实例 1 所述的乙苯吸附剂 B，装填量为 338 吨，吸附分离操作温度为 135℃，压力为 0.6MPa，解吸剂为苯，解吸剂中水含量为 80ppm，吸附塔解吸剂体积流量和吸附进料的体积流量之比为 1.5。模拟移动床吸附剂床层数为 24，循环周期为 28 分钟，解吸区、提纯区、吸附区和缓冲区的吸附剂床层数分别为 5、10、6 和 3。乙苯的纯度为 99.86 质量%，收率为 97 质量%。

主要管线物流组成及流量见表 4，原料消耗及吸附剂、催化剂装填量对照表见表 10。

10 表 4

物料名称	流量，千吨/年	组分含量，质量%				
		EB	PX	MX	OX	其它
管线 101	1234.9	17.00	19.00	40.00	24.00	-
管线 112	203.9	99.86	0.04	0.08	0.02	-
管线 113	1031.0	0.61	22.75	47.90	28.74	-
管线 102	4395.2	0.22	23.17	52.09	23.30	1.22
管线 103	1000.0	0.01	99.80	0.12	0.07	-
管线 104	3395.2	0.28	0.60	67.40	30.14	1.58
管线 105	3399.3	0.10	23.06	52.83	21.40	2.61
管线 108	3364.2	0.10	23.30	53.38	21.63	1.59

对比例 2

按对比例 1 的方法由图 1 所示流程，由 C₈ 芳烃生产 PX，不同的是由管线 9 外加一股低乙苯含量的 C₈ 芳烃，与管线 1 进入的 C₈ 芳烃混合，经管线 2 进入对二甲苯吸附分离装置 10。主要管线物流组成及流量见表 5。

对二甲苯吸附分离装置 10 的操作与对比例 1 相同，不同的是对二甲苯吸附剂 B 装填量为 1138 吨。

二甲苯异构化反应装置 20 的操作与对比例 1 相同，不同的是催化剂 C 的装填量为 55.5 吨。

表 5

物料名称	流量, 千吨/年	组分含量, 质量%				
		EB	PX	MX	OX	其它
管线 1	792.2	17.00	19.00	40.00	24.00	-
管线 9	396.1	1.50	23.20	53.10	22.20	-
管线 2	4550.5	4.12	22.38	50.49	21.80	1.21
管线 3	1000.0	0.03	99.80	0.11	0.06	-
管线 4	3550.5	5.27	0.57	64.69	27.92	1.55
管线 5	3555.1	1.32	21.83	49.80	20.08	6.97
管线 8	3362.2	1.39	23.08	52.65	21.24	1.64

实例 6

按实例 4 的方法由图 2 所示流程, 由 C₈ 芳烃生产 PX 和乙苯, 不同的的是由管线 109 外加一股低乙苯含量的 C₈ 芳烃, 与管线 113 进入的吸余油混合后, 经管线 102 进入对二甲苯吸附分离装置 110。主要管线物流组成及流量见表 6。

乙苯液相吸附分离装置 140 的操作与实例 4 相同, 不同的是吸附剂 A 装填量为 242 吨。

10 对二甲苯吸附分离装置 110 的操作与实例 4 相同。

二甲苯异构化反应装置 120 的操作与实例 4 相同, 不同的是催化剂 C 的装填量为 35.1 吨。

表 6

物料名称	流量, 千吨/年	组分含量, 质量%				
		EB	PX	MX	OX	其它
管线 101	774.9	17.00	19.00	40.00	24.00	-
管线 109	387.4	1.50	23.20	53.10	22.20	-
管线 112	125.3	99.85	0.06	0.05	0.04	-
管线 113	649.5	1.01	22.65	47.72	28.62	-
管线 102	4393.9	0.43	23.18	52.47	22.70	1.22
管线 103	1000.0	0.01	99.80	0.12	0.07	-
管线 104	3393.9	0.56	0.60	67.91	29.36	1.57
管线 105	3398.0	0.20	22.99	52.69	21.34	2.78
管线 108	3356.9	0.20	23.28	53.32	21.61	1.59

对比例 2、实例 6 原料消耗及吸附剂、催化剂装填量对照表见表 7。
 由表 7 可知, 对于年产 1000 千吨的对二甲苯装置, 实例 6 方法与对比
 5 例 2 方法相比, 原料消耗减少 2.2%, 异构化催化剂 C 总装量共计减少
 20.4 吨, 减少 36.7%, 对二甲苯吸附剂 B 装量减少共计 148 吨, 减少
 13.0%, 乙苯吸附剂装量增加 242 吨, 产出乙苯 125.3 千吨/年。

表 7

	对比例 2	实例 6
高乙苯含量的 C ₈ 芳烃原料, 千吨/年	792.2	774.9
低乙苯含量的 C ₈ 芳烃原料, 千吨/年	396.1	387.4
异构化催化剂 C 总装量, 吨	55.5	35.1
对二甲苯吸附剂 B 总装量, 吨	1138	990
乙苯吸附剂 A 总装量, 吨	-	242
对二甲苯产量, 千吨/年	1000	1000
乙苯产量, 千吨/年	-	125.3

10

实例 7

按实例 5 的方法由 C₈ 芳烃生产 PX 和乙苯, 不同的是解吸剂中水

含量为 40ppm。分离得到的乙苯纯度为 99.85 质量%，乙苯收率为 93.2 质量%，主要管线物流组成及流量见表 8，原料消耗及吸附剂、催化剂装填量对照表见表 10。

5 表 8

物料名称	流量，千吨/年	组分含量，质量%				
		EB	PX	MX	OX	其它
管线 101	1234.9	17.00	19.00	40.00	24.00	-
管线 112	196.0	99.85	0.04	0.08	0.03	-
管线 113	1038.9	1.37	22.58	47.53	28.52	-
管线 102	4407.6	0.50	23.11	51.95	23.23	1.21
管线 103	1000.0	0.01	99.80	0.12	0.07	-
管线 104	3407.6	0.64	0.60	67.16	30.03	1.57
管线 105	3411.7	0.23	22.97	52.64	21.33	2.83
管线 108	3368.6	0.23	23.27	53.31	21.60	1.59

实例 8

按实例 5 的方法由 C₈ 芳烃生产 PX 和乙苯，不同的是解吸剂中水含量为 120ppm。分离得到的乙苯纯度为 99.85 质量%，乙苯收率为 89 质量%。主要管线物流组成及流量见表 9，原料消耗及吸附剂、催化剂装填量对照表见表 10。

表 9

物料名称	流量, 千吨/年	组分含量, 质量%				
		EB	PX	MX	OX	其它
管线 101	1234.9	17.00	19.00	40.00	24.00	-
管线 112	192.8	99.85	0.05	0.08	0.02	-
管线 113	1042.1	1.67	22.51	47.38	28.44	-
管线 102	4412.5	0.61	23.08	51.89	23.21	1.21
管线 103	1000.0	0.01	99.80	0.12	0.07	-
管线 104	3412.5	0.78	0.60	67.06	29.99	1.57
管线 105	3416.6	0.27	22.94	52.56	21.30	2.93
管线 108	3370.4	0.28	23.26	53.28	21.59	1.59

表 10

	实例 5	实例 7	实例 8
高乙苯 C ₈ 芳烃原料, 千吨/年	1234.9	1236.2	1236.5
异构化催化剂 C 总装量, 吨	35.3	35.3	35.3
对二甲苯吸附剂 B 总装量, 吨	990	990	990
乙苯吸附剂 B 总装量, 吨	338	338	338
对二甲苯产量, 千吨/年	1000	1000	1000
乙苯产量, 千吨/年	203.9	196.0	192.8
乙苯产品纯度, 质量%	99.86	99.85	99.85

5 实例 9

制备乙苯吸附剂 D。

将实例 1 得到的乙苯吸附剂 B 用釜式法进行离子交换, 交换溶液为 0.4mol/L 的氯化钾溶液, 在 95℃、0.1MPa 的条件下进行三次离子交换, 每次所用交换液与乙苯吸附剂 B 的液/固体积比为 4.5, 205℃氮气流中干燥 4h, 制得乙苯吸附剂 D, 600℃焙烧 2 小时测定其灼减量为 4.8 质量%, Na₂O 为 0.43 质量%、BaO 为 28.2 质量%、K₂O 为 8.7 质量%。

实例 10

按实例 4 的方法,按年产 1000 千吨对二甲苯的规模由 C₈ 芳烃生产 PX 和乙苯。不同的是乙苯液相吸附分离装置 140 中吸附塔装填的吸附剂为实例 9 所述的乙苯吸附剂 D,装填量为 298 吨,吸附分离操作温度为 135℃,压力为 0.8MPa,解吸剂为苯,解吸剂中水含量为 80ppm,吸附塔解吸剂体积流量和吸附进料的体积流量之比为 1.3。模拟移动床吸附剂床层数为 16,循环周期为 26 分钟,解吸区、提纯区、吸附区和缓冲区的吸附剂床层数分别为 3、7、4 和 2。主要管线物流组成及流量见表 11。乙苯的纯度为 99.86 质量%,收率为 97.4 质量%。

10

表 11

物料名称	流量, 千吨/年	组分含量, 质量%				
		EB	PX	MX	OX	其它
管线 101	1234.9	17.00	19.00	40.00	24.00	-
管线 112	204.8	99.86	0.05	0.05	0.04	-
管线 113	1030.1	0.53	22.77	47.94	28.76	-
管线 102	4394.0	0.19	23.18	52.11	23.30	1.22
管线 103	1000.0	0.01	99.80	0.12	0.07	-
管线 104	3394.0	0.24	0.60	67.43	30.15	1.58
管线 105	3398.1	0.09	23.07	52.85	21.41	2.58
管线 108	3363.8	0.09	23.30	53.39	21.63	1.59