

作者: T. SAKAGUCHI (日本出光兴产株式会社, 日本, 东京); M. MOLINIER, (埃克森美孚化工有限公司, 美国, 德克萨斯州休斯顿)

实现现有二甲苯装置盈利能力最大化

与大多数工业级化工分离工艺一样, 对二甲苯 (PX) 分离也是一种能耗较高的单元操作^{1,2}。在芳烃联合装置中, PX分离单元操作及最大的分馏塔³所组成的回路是二甲苯装置的整体组成部分之一, 该回路在联合装置中能耗最高。因此, 最大程度地提高该回路的效率至关重要。

二甲苯回路的操作如下:

1. 含有大约20%的PX的重整油C₈芳烃, 在二甲苯分馏塔中与重烃进行分离;
2. PX通过吸附法或结晶法进行回收, 其余C₈芳烃在气相异构化 (VPI) 装置中进行处理, 在此, 将乙苯 (EB) 转化成苯, 贫PX二甲苯达到二甲苯的平衡浓度;
3. 通过分馏分离出苯和微量甲苯后, C₈芳烃和更重的副产物重新回到二甲苯分馏塔。

通过分馏分离出苯和微量甲苯后, C₈芳烃和更重的副产物重新回到二甲苯分馏塔。

在VPI装置中, 必须达到较高的乙苯单程转化率, 同时确保二甲苯损失最低。⁴乙苯转化为苯的示意图见图1, 副反应导致二甲苯损失的示意图见图2。

在工艺设计中, 希望达到较高的乙苯单程转化率, 因为这样可以降低二甲苯回路的乙苯流量, 从而最大程度地提高二甲苯浓度以及对二甲苯收率。还希望二甲苯损失较低, 因为得到的甲苯和C₉ / C₁₀芳烃, 必须在烷基转移装置中再次处理, 回收损失的二甲苯将明显

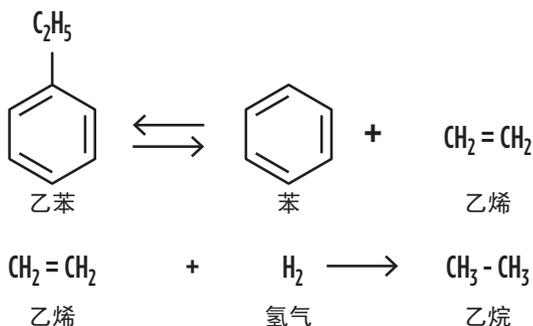


图1 乙苯转化成苯, 随后对乙烯加氢生成乙烷

增加能耗成本; 或者在未设置烷基转移工艺装置的炼油厂中只能降级作为汽油产品, 降低了其总体经济效益。经过40多年对催化剂 / 工艺的改进, VPI工艺的发展变化见图3。

虽然每次改进都会降低工艺的二甲苯损失, 但是可以发现, 对于某工艺技术, 二甲苯损失会随乙苯转化率的提高而增大。正是源于这一情形, 乙苯脱烷基反应的催化剂活性提高一定会带来烷基转移反应活性的提高, 从而导致二甲苯损失。因此, 该工艺面临的技术挑战就是既要选择性地提高乙苯脱烷基的催化剂活性, 同时又不会增强不想要的副反应。⁵

二甲苯异构化的最新进展

可以利用一种独特的双床层催化剂系统来实现二甲苯异构化, 该系统把VPI化学反应分成两步: 乙苯脱烷基和二甲苯异构化。第一催化剂床层 (降流式反应器的顶层, 径向流反应器的外层) 的主要作用是乙苯催化转化成苯以及非芳烃的裂化。第一催化剂床层的操作示意图图4。在第一催化剂的生产过程中采用一种无非晶质的选择性活化剂。⁶ 该选择性活化剂主要起以下两方面的作用:

1. 减小分子筛的开孔, 从而限制较大的分子进入分子筛孔内。因为乙苯的运动直径较小^{7,8}, 所以乙苯通过分子筛孔道的扩散不会受到影响。另一方面, 较大的C₈分子 (邻二甲苯与间二甲苯) 大部分将绕过选择性活化催化剂的分子筛孔, 从而不会在孔内的活性体中心发生烷基转移反应。分子筛孔道内的催化剂活性可以调整, 以达到期望的乙苯单程脱烷基率, 而涉及二甲苯分子的副反应不会增加。

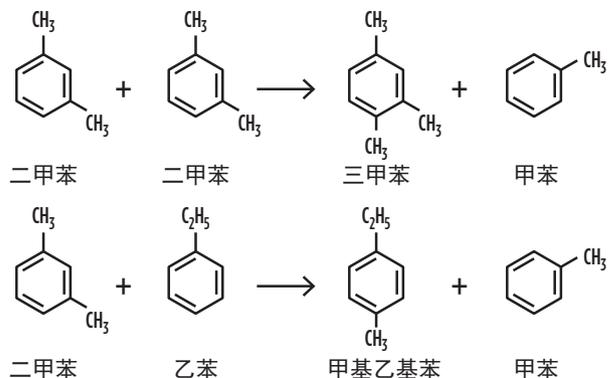


图2 副反应导致二甲苯损失

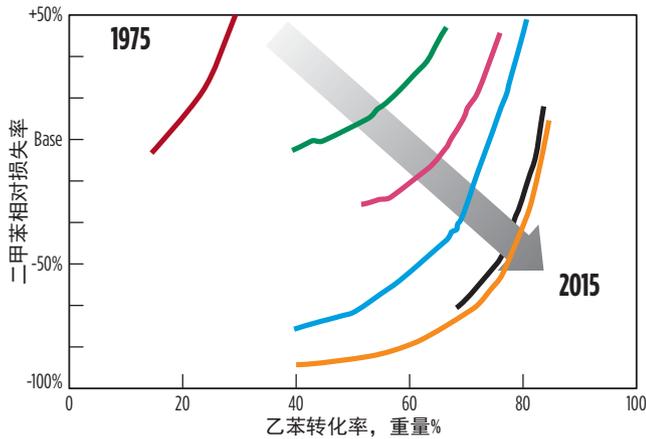


图3 经过40多年对VPI催化剂 / 工艺的改进，VPI工艺的发展变化

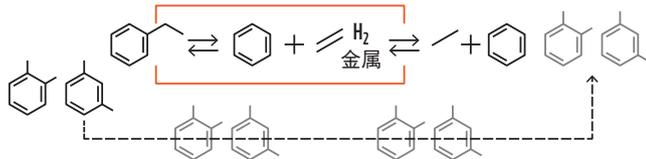


图4 VPI第一催化剂床层的择形机理示意图

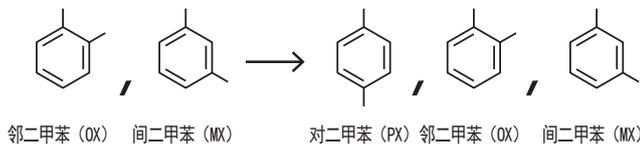


图5 VPI第二催化剂床层内的二甲苯异构

- 钝化分子筛催化剂的外表酸性，而不影响内孔系统⁹；邻二甲苯和间二甲苯不会接触活性体中心，而是绕过分子筛孔道。

第二催化剂床层（降流式反应器的底层，径向流反应器的内层）的主要作用是二甲苯催化异构。第二催化剂床层的操作机理见图5。

邻二甲苯（OX）和间二甲苯（MX）在第二催化剂床层内发生异构，达到二甲苯平衡浓度。第二催化剂活性较低¹⁰，这是因为二甲苯异构化反应要求的活性明显低于乙苯脱烷基所需活性。另外，由于催化剂活性较低，第一催化剂床层内乙苯脱烷基生成的苯在第二催化剂床层内不发生反应。

对现有装置进行二甲苯异构化改造

要想成功进行高性能的二甲苯异构化工艺改造，现有二甲苯回路必须满足以下要求：

- 经济效益明显增加，催化剂更换合理可行。对于二甲苯异构化工艺，其运行周期通常在10年以上，因为（a）每次催化剂配方改进都会延长运行周期；以及（b）应用不会遇到挑战性难题，因

为大部分焦炭前体物或污染物已在VPI装置上游的吸附单元被捕集。因此，由于运行到期 / 寿命结束而引起的催化剂更换机率很低，虽然在用催化剂还能使用几年，但是由于乙苯单程转化率提高以及二甲苯损失减少，采用改进的催化剂的总体经济效益增加，即使相关成本有所增加也是有利可图的。

- 从以下几方面来看，拟定的改造催化剂/工艺必须与现有装置相匹配：催化剂数量（重时空速）、反应器操作温度/压力、反应器容许压降、氢/油摩尔比、操作制约条件和进料规格以及装置开车之前和开车期间新工艺的所有潜在特定要求。通常情况下，针对新催化技术的装置改造应限于一定范围，因为改造会对工艺替代的经济效益以及装置的停工检修产生影响。由于现有装置的设计操作条件总是与改造工艺的理想条件有所不同，所以操作条件的变化不应影响改造带来的收益，否则，经济效益提高程度会受到现有操作制约条件的影响。

- 拟定的改造催化剂/工艺除了能带来预期的经济效益之外，还不能对芳烃生产至关重要的VPI装置外部制约因素产生不利影响，举例来说：

- 重整装置生成的C₈ / C₉非芳烃分子比率是变化不定的，具体取决于重整装置的进料 / 类型、条件以及所用重整催化剂。这类分子将成为二甲苯的共沸物，进入二甲苯回路后可能会难以分馏。为了避免非芳烃积聚（这会导致二甲苯处理回路能力下降），很重要的一点就是，替换VPI技术的非芳烃裂化速率必须等于或优于所替代的技术。

- 在VPI装置中，乙苯转化成苯，这将增加装置的苯产量，而装置苯产量主要来自重整油苯以及，有些适用装置中的烷基转移苯。尽管与芳烃联合装置的其它苯来源相比，异构化苯的数量相对较少，但也要尽量减少VPI装置产生的联产苯的数量，特别是已进行多次扩能改造的芳烃装置，因为这类装置的抽提能力可能会受限。与在用技术相比，替换VPI技术的联产苯应尽量少产(或减产)。

商业改造及相关收益

2017年8月，日本出光兴产株式会社（IKC）完成了对其位于千叶县的二甲苯异构化装置的技术改造，采用了VPI专利工艺。千叶装置的工艺流程图见图6。

千叶装置进行VPI工艺改造的主要动因之一是减少二甲苯损失。出光兴产和埃克森美孚的技术团队合作数月，针对不同工况下（芳烃联合装置的变化引起进料组成改变、降负荷操作、提高产能操作等）计划改造对VPI装置性能的影响以及装置生产的相关后果进行了评估。对现有中试数据和商业化数据进行了详细分析；并且如果发现可用数据与评估情形不是很接近，则重新进行了中试研究。2017年7月进行了催化剂装填；在进油前，技术团队核准了开车程序与首次操作流程。

Electronic and single printed copies for distribution with permission to ExxonMobil from *Hydrocarbon Processing*
January © 2019 Gulf Publishing Company

ExxonMobil

www.catalysts-licensing.com