



动力, 与你同在

消除二甲苯回路瓶颈并节省能耗的全新商业化工工艺

技术文章

在典型的二甲苯回路中, C_8 芳烃从重质 C_{9+} 芳烃重整油中分馏出来, 收集到二甲苯塔塔顶; 随后, 对二甲苯 (PX)产品在芳烃回收装置中从 C_8 芳烃中得到回收 (通常采用吸附或结晶工艺), 剩余的贫PX C_8 芳烃再经过气相异构化 (VPI) 装置, 乙苯 (EB) 在其中转化为苯, 而贫PX二甲苯则经过异构化反应, 转化为平衡浓度的二甲苯。VPI过程的副反应不可避免地产生少量的 $C_{9/10}$ 芳烃, 因此, VPI C_8 芳烃产物会返回到二甲苯塔进行分馏。 C_8 芳烃回路循环将持续到所有二甲苯转化为PX并加以回收。此工艺的能耗非常大¹, 因为二甲苯回路中会发生四次相变, 如图1所示:

1. C_{8+} 芳烃中的 C_8 芳烃在二甲苯塔中汽化, 而 C_{9+} 芳烃以液相形态收集于二甲苯塔塔底。
2. 气相 C_8 芳烃冷凝后进行PX分离, 因为PX分离工艺 (吸附或结晶) 需要液体进料。
3. PX分离抽余油中的贫PX C_8 芳烃汽化, 因为二甲苯异构化/乙苯转化为苯在气相中发生。
4. C_8 芳烃异构物在VPI装置的脱庚烷塔塔底冷凝, 同时苯 (乙苯转化而来) 和微量甲苯 (副反应产生) 在脱庚烷塔塔顶收集。

C_8 芳烃在PX回收装置中分离出的PX约占总进料的20wt%, 这意味着进入二甲苯回路的大部分碳氢化合物都要进行上述四次相变, 因此, 通过二甲苯回路生产PX的工艺能耗非常高。

Sachin Mhatre和Vasant Warke, 信实工业, 印度孟买
Arnold Choi, 埃克森美孚化工公司, 荷兰海牙
Michel Molinier, 埃克森美孚化工公司, 美国德克萨斯州休斯顿
Avinash Saple, 埃克森美孚化工公司, 新加坡

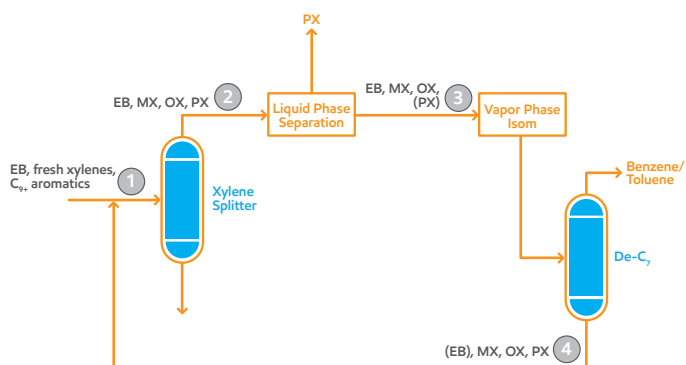


图1: C₈芳烃在二甲苯回路的整个通路中发生四次相变

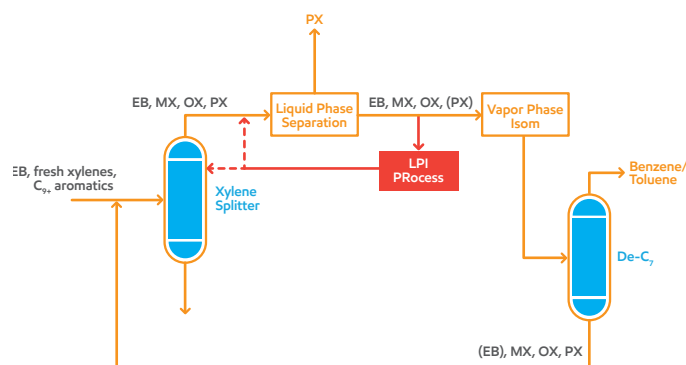


图2: 与VPI工艺并行操作的LPI工艺

液相二甲苯异构化

液相异构化 (LPI) 的研究工作已经持续了数十年^{3, 4, 5, 6}, 其首要目标是减少二甲苯回路的能耗。研究中主要面临如下挑战:

- 选择性乙苯转化难以在液相中实现。此外, 乙苯转化为苯需要苯后分馏, 目标是将LPI产物直接引入二甲苯塔, 而无需任何再沸腾步骤。这意味着LPI必须与VPI装置一起运转(而不是替代VPI装置), 以避免乙苯在二甲苯回路中累积。
- 虽然乙苯转化为苯是在VPI装置中发生(参见图2), 但必须尽可能减少LPI工艺中形成苯或甲苯的副反应, 以使LPI产物符合PX分离工艺的进料规格, 从而可以直接进入二甲苯塔。
- 对二甲苯的选择性必须接近于通过VPI工艺获得的选择性, 这意味着必须获得给定工艺温度下的平衡浓度PX, 以便在进入PX回收装置的C₈芳烃中保持相近的PX浓度。
- 必须尽可能减少LPI工艺中的液化气生成(例如非芳烃裂化反应), 任何微量的轻气体产物必须通过现有二甲苯回路分馏系统排出⁷。
- LPI工艺的催化剂更换频率必须符合现代化芳烃联合装置的要求, 即必须能够达到5到6年一次, 与芳烃工厂大检修计划一致, 以避免计划外停工。

新型液相二甲苯异构化工艺的商业化运营

采用ZSM-5催化剂的液相二甲苯异构化工艺于20世纪80年代实现了商业化运营⁷, 它需要频繁装置停工以便催化剂再生。由于寿命周期短、无法转化乙苯, 这种工艺与其他液相工艺逐渐被淘汰, 替换为气相工艺。不过, 一项新型LPI^a工艺于2015年开始投入商业运行, 能够满足上述所有要求, 即:

- 轻芳烃产率可忽略不计, 因此LPI产物可直接进入二甲苯塔。
- 在工艺操作温度下获得平衡浓度的PX。
- 在现有装置中增加LPI工艺后, 气体产物非常低并且能够通过可获得的硬件加以管理。
- 催化剂寿命周期符合现代化芳烃联合装置大修计划要求。

此外:

- 能够以很低的成本在现有或新建装置上增加LPI工艺。实施该工艺只需要反应器、热交换器、进料加热器(通常为热油或高压蒸汽加热)和泵。此外, 低温工艺可以在碳钢罐(例如备用白土处理器)上方便地进行改造。
- 二甲苯单程损失率非常低, 大大低于任何商业化VPI工艺中报告的二甲苯单程损失率。
- LPI工艺省去了二甲苯回路中的相变步骤, 可以在大大低于VPI工艺的温度下操作, 从而能够降低能耗; 此外, 流量的减少也意味着所需的能量比VPI工艺更少。
- 当LPI在特定条件下操作, 或者PX回收装置对C₉/C₁₀芳烃规格的要求低于典型的吸附工艺时, 部分或全部LPI产物甚至可以绕过二甲苯塔(请参见图2中的虚线)。
- 当与产生极少或不产生乙苯的二甲苯生产工艺(如甲苯甲基化⁸、甲苯歧化或芳烃转烷基化⁹)结合使用时, 二甲苯异构化可以完全通过LPI工艺实现。二甲苯回路中无需有VPI装置并行操作。

技术文章

案例1: 在印度信实工业 (Reliance Industries Ltd, 简称 RIL) 的贾姆纳格尔工厂实现商业化部署

RIL于2018年4月开始,在其贾姆纳格尔工厂内部署LPI工艺。图3显示了相应的工艺流程方案。提高PX回收率是这家亚洲工厂增加LPI装置的主要原因。RIL和LPI工艺技术团队评估了收率以及对现有联合装置的影响,考虑了几组不同操作条件下的三个可能可用的反应器。最终,客户决定使用以前的进料处理器来改造LPI工艺。项目在几个月内实施完毕。催化剂装填在2018年3月进行,双方技术团队在进油之前,就开车和初始目标性能达成了一致。

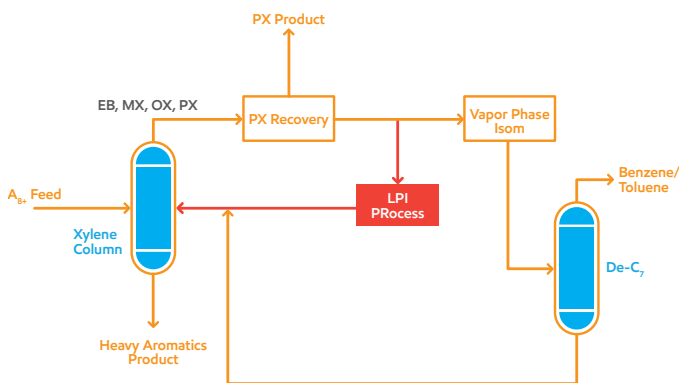


图3: 贾姆纳格尔芳烃联合装置增加LPI工艺的示意图

LPI工艺与RIL现有的设施完全相容。在运行几个月后未出现任何问题。RIL成功实现了PX回收率提升的目标,如下面的表1所示。主要获益如下:

- **PX回收率提高。**增加LPI装置后,进入PX分馏装置的PX浓度提高,进而使得PX回收率提高。与VPI装置单独运行的方案相比,经VPI和LPI装置处理的异构化进料的PX回收率提高了15%以上,意味着RIL工厂的PX产量大大提高。
- **二甲苯损失率降低。**通过LPI装置处理部分C₈芳烃,其二甲苯单程损失率低于通过VPI装置处理所有C₈芳烃时的损失率。二甲苯损失反应主要会产生甲苯、C₉和C₁₀芳烃,它们在歧化转烷基化装置中会重新结合,产生苯和二甲苯,而这些分子经过各种分馏步骤再循环会大大增加能耗;因此,LPI工艺本身较低的二甲苯单程损失率可以降低能耗。
- **操作温度降低。**LPI工艺的反应器入口温度大大低于VPI工艺的反应器入口温度。这意味着与使用VPI装置处理全部C₈芳烃相比,LPI工艺更节能。

参数	在设计联合装置进料率下运行的VPI	在设计联合装置进料率下运行的VPI + LPI
PX回收率	基准值	基准值 + >15%

表1: RIL工厂通过增加LPI工艺提高了PX回收率

案例2: 埃克森美孚化工荷兰分公司鹿特丹工厂的商业化部署

埃克森美孚化工荷兰分公司 (EMCH) 于2015年1月在荷兰鹿特丹工厂开始实施LPI工艺。图4显示了鹿特丹工厂的工艺流程方案。

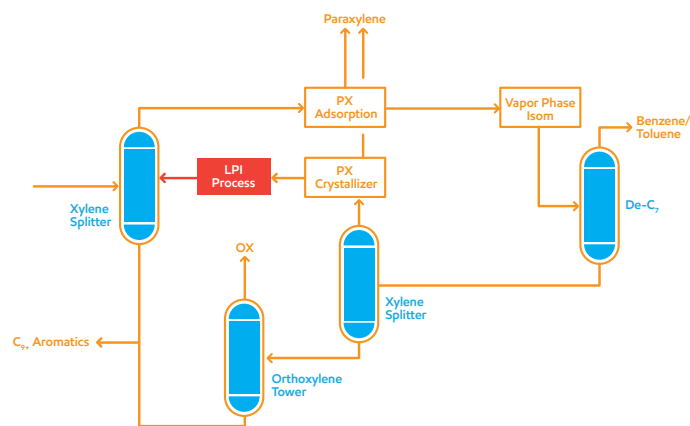


图4: 荷兰鹿特丹芳烃联合装置增加的LPI工艺示意图

减少能耗是鹿特丹工厂增加LPI装置的主要目标。如图4所示,吸附装置中的贫PX C₈芳烃抽余油串行经过VPI和LPI工艺。VPI工艺产生的平衡浓度二甲苯产物经过结晶PX回收步骤处理,贫PX结晶器滤液通过LPI工艺再次异构化,之后进行吸附PX回收。效益在下面的表2中列出。主要获益如下:

- **二甲苯回路能耗。**在部署LPI之前,低PX含量的结晶器滤液会与新鲜的混合二甲苯混合。这会在吸附装置进料中降低总体PX浓度。在增加LPI后,平衡浓度二甲苯与新鲜的混合二甲苯结合在一起进入吸附装置,在恒定PX产量下大大减少了吸附装置和总体二甲苯回路中的流量,继而大大降低了总体回路操作的能耗(9%)。能耗的降低证明了实施LPI工艺是合理的,即使不考虑其他额外效益。
- **进料消耗。**在LPI工艺中,二甲苯异构化的二甲苯单程损失率非常低(0.2wt%,请参见图5)。此外,吸附装置进料中的PX浓度更高,减少了流量,因此降低了VPI工艺中的二甲苯损失率。这些优势相结合,在恒定PX产量下,帮助鹿特丹工厂减少了4%的进料消耗。
- **消除二甲苯回路瓶颈。**增加LPI装置后,虽然最初未显现产量上的优势,但鹿特丹工厂能够在将来实现PX产量的增加。

参数	仅经过VPI处理	串行经过VPI和LPI处理
恒定PX产量下的二甲苯回路能耗	基准值	-9%
恒定PX产量下的进料消耗	基准值	-4%

表2: EMCH工厂通过实施LPI工艺实现的好处

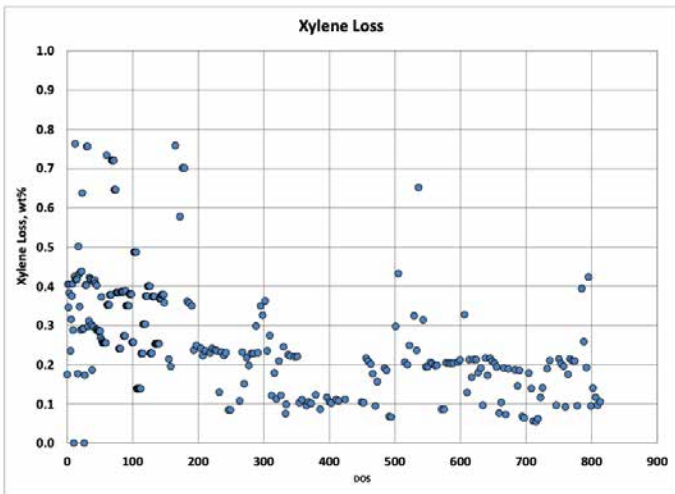


图5: EMCH荷兰鹿特丹工厂的LPI装置实现非常低的二甲苯损失率

案例3: 埃克森美孚化工亚太地区分公司新加坡工厂的商业化部署

埃克森美孚化工亚太地区分公司 (EMCAP) 于 2017 年 6 月在其新加坡工厂开始实施LPI工艺。图6显示了新加坡工厂的工艺流程方案。

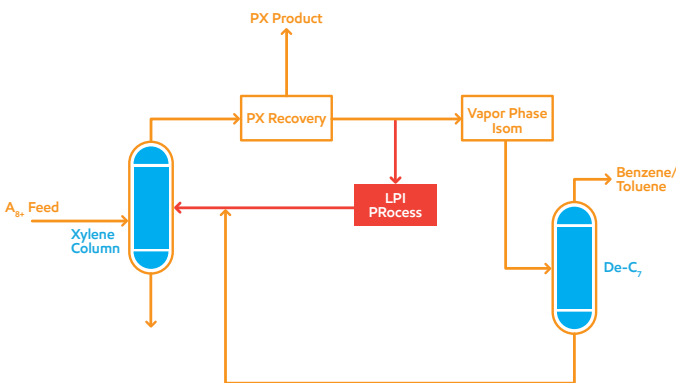


图6: 新加坡芳烃联合装置增加LPI工艺的示意图

减少能耗是新加坡工厂增加LPI装置的主要目标。现有贫PX C₈芳烃必须经过并行操作的VPI和LPI装置进行处理。工厂使用了工艺模拟来评估气相和液相异构化, 以及对联合装置整体运营的影响。工艺实施后在以下方面得到优化:

- VPI装置中的乙苯单程转化率提高, 这可以避免二甲苯回路中累积乙苯, 但方向性地提高VPI装置中的操作温度和二甲苯单程损失率
- 由于芳烃部分转移到LPI装置, VPI装置中的流量减少, 会方向性降低VPI装置中的操作温度和二甲苯单程损失率
- LPI操作条件帮助最大限度减少了苯和甲苯的形成, 因此LPI产物可直接进入二甲苯塔。

LPI工艺实施设计使得50%的C₈芳烃进入VPI装置, 另外50%进入LPI装置, 同时调整相应操作条件以实现节省能耗的目标, 并保持和/或增加PX产量。相应优势在下面的表3中列出。主要获益如下:

- **二甲苯回路能耗。** 去除回路中的高能耗步骤, 通过低温LPI工艺处理二甲苯, 降低经过高温VPI工艺的流量, 在恒定PX产量下能耗大大降低 (10%)。仅仅是能耗的降低就可以值得实施LPI工艺。
- **降低二甲苯损失率。** 与通过VPI装置处理所有C₈芳烃相比, 将部分C₈芳烃转移到LPI装置降低了二甲苯单程损失率 (相对减低了25%)。对于EMCAP工厂, 在恒定PX产量下, 新芳烃联合装置的进料损失率降低了1.5到2.0%。
- **消除二甲苯回路瓶颈。** 增加LPI装置后, 虽然最初未显现产量上的优势, 但新加坡工厂能够在将来实现PX产量的增加。

参数	仅经过VPI处理	并行经过VPI和LPI处理
二甲苯回路能耗	基准值	-10%
二甲苯单程损失率	基准值	-25%

表3: EMCAP工厂通过增加LPI工艺实现的好处

注:

^a 指埃克森美孚化工的液相二甲苯异构化工艺

参考文献

- [1] Sakaguchi, T. 和 M. Molinier, "Maximizing existing xylene loop profitability," Hydrocarbon Processing (碳氢化合物加工), 2019年1月。
- [2] Bambal A.S., G.B. Kuzmanich 和 P.C. Whitchurch, US2017/0297977, "Liquid phase xylene isomerization in the absence of hydrogen" (无氢情况下的液相二甲苯异构化), 2017。
- [3] Sen Sarma P.K. 和 S. Bhatia, "Liquid phase xylene isomerization over nickel hydrogen mordenite catalyst," Zeolites, 1987。
- [4] Amelse, J.A., J.A. Donohue, N.A. Kutz, J.B. Melville 和 B.L. Slusar, US4962258, "Liquid-phase xylene isomerization" (液相二甲苯异构化), 1990。
- [5] Gonçalves, J.C. 和 A.E. Rodrigues, "Xylene isomerization in the liquid phase using large-pore zeolites," Chemical Engineering & Technology (化学工程与技术) 2016。
- [6] Shi Q., J.C. Gonçalves, A.F.P. Ferreira, M.G. Plaza 和 A.E. Rodrigues, "Xylene isomerization over beta zeolites in liquid phase," Industrial & Engineering Chemistry Research (工业与工程化学研究), 2018。
- [7] Molinier, M., J.S. Abichandani, J.L. Andrews, T.P. Bender, R.G. Tinger, D.J. Stanley 和 G.J. Wagner, US9302953, "Process for the production of xylenes" (二甲苯生产工艺), 2016。
- [8] Chauvel A. 和 G. Lefebvre, "Petrochemical Processes - Technical & Economic Characteristics" (石化工艺 - 技术与经济特性), 1989, Institut Français du Pétrole Publications。
- [9] Tsai, T.C., S.B. Liu 和 I. Wang, "Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts", Applied Catalysis A: General, Elsevier (应用化学 A: 常规), 1999。

技术文章

Arnold Choi 目前是荷兰鹿特丹化工厂的技术主管。Choi 先生拥有多伦多大学化学工程与应用化学学士学位。他于 2003 年加入埃克森美孚，担任工艺工程师，此后在制造与技术部门的多个国际区域担任过不同的职务。Choi 先生曾在大检修计划、项目开发、执行和启动工作中担任若干领导角色，并在多个芳烃技术领域担任全球领导角色。他目前领导鹿特丹工厂的改善措施工作，并为全球主要的合资公司提供支持。

Avinash Saple 是埃克森美孚新加坡化工厂芳烃协同效应项目主管。他拥有 20 多年石化行业经验，大部分与芳烃有关。Avinash 拥有印度巴巴萨海布·阿姆倍伽尔理工大学 (DBATU) 石油化工技术学士学位，以及孟买印度理工学院 (IIT) 化学工程硕士学位。他于 2008 年加入埃克森美孚化工公司，担任芳烃加工技术支持工程师，并曾从事多个芳烃技术领域的工作，目前他负责处理新加坡的芳烃项目工作。

Michel Molinier 是埃克森美孚催化剂及许可技术公司 (EMCL) 的芳烃技术销售经理。他在石化工艺领域拥有近 20 年经验，在多相催化领域拥有 30 多年经验。Molinier 先生拥有法国波尔多大学物理化学理学硕士学位，以及德国马尔堡菲利普大学固态化学博士学位。他于 2001 年加入埃克森美孚化工公司担任高级化学家，曾从事若干研究项目工作，之后于 2005 年调动到技术许可事业部。他在 EMCL 担任过多个商业和技术职位，目前负责 EMCL 或其合作伙伴 Axens 许可的所有埃克森美孚二甲苯工艺的技术销售工作。

Sachin Mhatre 是 RIL 芳烃和 LAB 卓越中心的团队负责人。他拥有印度巴巴萨海布·阿姆倍伽尔理工大学的化学工程技术学士学位。他在运营和技术方面有超过 15 年的经验。目前他为工艺装置和关键项目提供高端技术支持。

Vasant Warke 是 RIL 芳烃和 LAB 卓越中心的技术主管。他在运营和技术服务方面拥有 20 多年的经验。他负责为工艺装置提供高端服务，实践不同的技术并通过确保其可靠性，以实现优异性能。他拥有印度孟买大学的化学工程硕士学位。

原载于 2020 年 1 月刊 (47-50 页)

HYDROCARBON PROCESSING®
未经许可不得使用。

合作共赢，时不我待。

www.catalysts-licensing.com

© 2020 埃克森美孚。埃克森美孚 (ExxonMobil)，埃克森美孚的徽标 (ExxonMobil logo) 及连接的“X”设计和在本文件中使用的任何其他产品或服务名称，除非另有标明，否则均为埃克森美孚的商标。未经埃克森美孚的事先书面授权，不得分发、展示、复印或改变本文件。使用者可在埃克森美孚授权的范围内，分发、展示和/或复印本文件，但必须毫无改动并保持其完整性，包括所有的页眉、脚注、免责声明及其它信息。使用者不可将本文件全文或部份复制到任何网站。埃克森美孚不保证典型 (或其它) 数值。本文件包含的所有数据是基于代表性样品的分析，而不是实际运送的产品。本文件所含信息仅是所指明的产品或材料未与任何其它产品或材料结合使用时的相关信息。我们的信息基于收集之日被认为可靠的数据，但是，我们并不明示或暗示地陈述、担保或以其它方式保证此信息或所描述产品、材料或工艺的适销性、适宜于某一特定用途、不侵犯专利权、适用性、准确性、可靠性或完整性。使用者对在其感兴趣的领域使用该材料、产品或工艺所做的一切决定负全部责任。我们明确声明将不对由于任何人使用或依赖本文件所含任何信息而导致的或与此相关的直接或间接遭受或者产生的任何损失、损害或伤害承担责任。本文件不应视作我们对任何非埃克森美孚产品或工艺的认可，并且我们明确否认任何相反的含意。“我们”、“我们的”、“埃克森美孚化工”或“埃克森美孚”等词语均为方便而使用，可包括埃克森美孚化工公司、埃克森美孚公司，或由它们直接或间接控制的任何关联公司中的一家或者多家。