

甲苯甲醇烷基化制 PX 技术的开发优势

曹劲松 张军民

(陕西煤化工技术工程中心有限公司, 西安 710075)

许 磊 刘中民

(中国科学院大连化学物理研究所, 116023)

摘 要: 甲苯甲醇烷基化生产 PX 联产低碳烯烃技术可实现一种催化剂上高选择性生产 PX 和低碳烯烃(乙烯和丙烯)。文章对该工艺的特点进行了分析, 认为该技术先进可靠, 在芳烃联合装置中并联采用可达到增产对二甲苯、提高原料甲苯利用率、降低能耗、增加效益的目的, 而且产品方案灵活, 环保安全, 是未来最为经济、可行的对二甲苯生产技术路线。

关键词: 甲苯 甲醇 烷基化 对二甲苯 开发

文章编号: 1674 - 1099 (2010)01 - 0008 - 03 **中图分类号:** TQ325.5 **文献标识码:** A

对二甲苯 (PX) 是石化工业的基本有机原料之一, 在化纤、合成树脂、农药、医药、高分子材料等众多领域有着广泛的用途^[1]。由于 PX 需求量日益增长, 直接从重整油和裂解汽油中抽提和分离得到的 PX 已远不能满足需求^[2]。当前芳烃联合装置的一个目标是增加二甲苯的产率, 同时减少苯的产率。受热力学平衡的限制, 在二甲苯混合物中通常间二甲苯 (MP) 的含量较高, 而工业需求量较大的 PX 含量却较低, 所以工业上常常采用甲苯歧化和烷基转移、C₉ 芳烃异构化等技术手段增产 PX^[3]。另外, 为了充分利用重芳烃资源, 一些公司还开发了重芳烃脱烷基工艺, 并应用于芳烃联合装置中。但是上述工艺都是以各种芳烃为原料增产 PX 的技术, 况且高纯度 PX 仍然需要经过复杂的分离才能获得。为了避开二甲苯分离的技术障碍, 必须开发 PX 选择性接近 100% 的催化剂和新工艺, 从根本上改进 PX 生产方法。而甲苯甲醇烷基化技术将是高选择性生产 PX 的最经济的途径, 已引起了人们的广泛兴趣和极大关注。

1 甲苯甲醇烷基化工艺技术特点

国外许多大公司都投入了大量的人力、物力进行甲苯甲醇选择性烷基化制 PX 技术的开发研究。这些公司包括阿莫科 (现为 BP)、杜邦、联合碳化物 (现为陶氏化学公司)、埃克森美孚 (ExxonMobil) 和 GTC 等^[4], 但目前尚没有工业化

的报道。国内相关研究单位也有很多, 如中国科学院大连化学物理研究所 (以下简称大连化物所)、大连理工大学等。表 1 所示为几种较为典型的甲苯甲醇烷基化技术比较。

表 1 几种典型的甲苯甲醇烷基化技术比较

项 目	ExxonMobil	GTC	大连化物所
反应温度 /	600	400 ~ 450	400 ~ 500
压力 /MPa	0.28	0.1 - 0.5	0.1
PX 的选择性, %	96.8	85	93 ~ 98
是否临氢	是	是	否
副产物	C ₅ 以下烷烃	CO、CO ₂ 、氢等	乙烯、丙烯
催化剂寿命 /a		0.5 ~ 1	循环再生
反应器形式	固定床	固定床	流化床

由于甲苯甲醇烷基化反应的原料之一是甲醇, 所以在甲醇与甲苯烷基化生成 PX 的同时, 总会伴有甲醇脱水转化为碳氢化合物的副反应。大连化物所采用改性的沸石分子筛作为催化剂, 利用沸石分子筛的择形催化作用, 高选择性地制取 PX, 反应产物中 PX 在二甲苯异构体中的选择性可以达到 93% ~ 98%, 同时原料中的甲醇可以联产乙烯和丙烯。乙烯是生产精对苯二甲酸 (PTA) 的原料之一, 而目前乙烯主要来源于石脑油裂解。该技术的应用无疑将增加乙烯的生产途径, 同时

收稿日期: 2010 - 01 - 18。

作者简介: 曹劲松, 男, 1969 年出生, 硕士, 高级工程师, 现从事化工新技术开发工作。

该反应系统不需要临氢操作,可以节省相应的工艺及设备。因此,甲苯甲醇烷基化制取 PX 并联产低碳烯烃技术达到了在一个反应过程中、一种催化剂上高选择性地生产 PX 和乙烯的目的^[5]。该过程还采用新型流化床反应工艺,克服了传统固定床反应工艺催化剂容易积炭而失活的缺点,可以实现稳定的连续化运行。

另外,该工艺最具吸引力的特点是 PX 收率要比传统的甲苯择形歧化工艺高一倍,且具有许多优点:每生产 1 t PX 产品所需的甲苯可由甲苯择形歧化法的约 2.8 t 下降到 1.0 t 原料甲醇价格比较便宜;苯的产量可以忽略。因此,甲苯甲醇选择性烷基化生产 PX 工艺路线将是未来最经济、最为可行的 PX 生产技术路线。

2 在芳烃联合装置中采用该技术的优势

在芳烃联合装置中,甲苯一般为中间产品,主要通过歧化与烷基化单元合成 PX。

如果将该技术作为一个单元,在芳烃联合装置中与歧化和烷基化单元并联使用,以某 PX 生产规模 940 kt/a 的芳烃联合装置为例,每年抽出 200 kt 的甲苯(同时购买 111.3 kt 甲醇)进入甲苯甲醇烷基化单元进行加工时,经评估分析,可以达到以下效果。

(1) 优化生产工艺和产品结构。如果对现有 PX 装置进行改造,增设甲苯甲醇烷基化装置,那么设置甲苯甲醇烷基化装置的芳烃联合装置比未设置甲苯甲醇烷基化装置的芳烃联合装置每年多消耗 111.3 kt 甲醇,但是却少产 38.8 kt 的苯,多产 79.8 kt 的 PX,同时还联产低碳烯烃,在减少低附加值苯的产量和增加高附加值 PX 的产量方面效果显著。

按目前这些产品的市场价格进行综合估算,设置甲苯甲醇烷基化装置后,每年的销售收入因此而增加约 5.4 亿元,年平均利润总额增加约 2.3 亿元,经济效益显著。而对甲苯和甲醇全部外购、独立建设的新建 PX 装置而言,高选择性生产 PX 的工艺不再需要投资巨大的吸附分离设备^[6],通过简单的一级结晶分离即可获得高纯度的 PX 产品,项目的投资收益更好。因此,该技术的应用将给 PX 生产行业带来重大变革。

(2) 操作费用较省。在芳烃联合装置中设置一套甲苯甲醇烷基化装置,对新建项目来说,单元

装置(如二甲苯分离、异构化、吸附分离装置等)的规模或加工能力可比原工艺要求缩小约 10%~20%,意味着这些单元装置相应的投资和配套公用工程消耗减少;对老装置改造项目来说,这部分单元装置的规模或加工能力不变,意味着该芳烃联合装置能生产更多的 PX 产品。此外,相对于传统歧化与烷基转移单元而言,新工艺不需要进行临氢操作,而且反应压力较低(0.5 MPa),因而运行费用也可大大减少。

(3) 能耗降低。在公用工程消耗方面,设置了甲苯甲醇烷基化装置的芳烃联合装置的蒸汽消耗量和冷凝液产出量比较大,燃料和电的消耗量则比较小,其总能耗为 26.038 GJ/t;而未设置甲苯甲醇烷基化单元的芳烃联合装置的总能耗为 28.964 GJ/t,相比之下单位能耗降低至少 10%,说明在芳烃联合装置中采用该技术可以达到节能的目的。

(4) 生产灵活。可以通过调整甲苯与甲醇的进料比例,在甲苯转化率基本不变、PX 增产的情况下,对 C₁~C₅ 轻烃中乙烯、丙烯的产量进行调节,以适应不同的生产企业对低碳烯烃的需求,从而达到调整产品方案、增加企业效益的目的。

(5) 环保安全。该技术所用甲苯、甲醇原料均为工业品,相应的安全规范齐全,二者相混合没有爆炸危险,在操作上是安全的。运用该技术后,甲醇进料量的一半将生成水。由于对污水采用多级工艺抽提以回收其中的有机物,预测其中的化学耗氧量(COD)可控制在 200 mg/L 以下,能够满足现有的芳烃联合装置中的污水处理设施对污水处理前的要求。

3 政策支持

由于 PX 需求的不断增长,2006 年国家发改委出台了《对二甲苯(PX)“十一五”建设项目布局规划》(以下简称《规划》)。《规划》是我国“十一五”期间 PX 项目建设的指导性文件,也是核准审批有关项目的依据。《规划》提出的项目建设安排原则是:(1)符合产业政策要求,规模经济合理,技术先进适用;(2)优先考虑依托老厂挖潜改造和扩建,提高竞争力;(3)鼓励采用国内开发的技术和国产设备建设;(4)原料主要来自炼厂和乙烯装置,且副产较多;(5)优先安排与大型炼厂配套建设的项目,无大型炼厂作为依托的项目暂

不考虑;(6)产品主要用于PTA生产,PX装置建设应尽量与PTA企业的分布相匹配;(7)鼓励投资多元化,支持国有与民营企业合资、合作。

可见,在芳烃联合装置中采用该技术,符合《规划》中提出的大多数原则,可以得到国家政策优先支持。

4 开发进展

目前,大连化物所通过对甲苯甲醇烷基化和甲醇脱水转化的过程研究,已经完成了高性能催化剂的研制工作^[7]。同时,针对分子筛催化剂易结焦失活的弊端,开发出了高性能流化床催化剂制备技术,并完成了流化床反应工艺的研究,在实验室中型流化床反应装置上完成了中试试验,为该技术的工业化试验或工业化示范装置的建设奠定了技术基础。

陕西煤化工技术工程中心是由陕西煤业化工集团与大连化物所在成功合作开发DMTO技术的基础上组建的技术开发公司,目前已经完成甲苯甲醇烷基化生产PX联产低碳烯烃技术的前期论证工作,正在着手进行工业化试验,争取早日将这一具有国内自主知识产权的新技术推向产业化。

5 结论

甲苯甲醇烷基化生产PX联产低碳烯烃技术

特别适用于现有的上下游一体化的芳烃联合装置的挖潜改造:甲醇可以就近采购,产品方案可调,费用较省;若甲苯、甲醇全部外购,采用该技术独立建厂生产,则可以用简单的一级结晶分离取代吸附分离,投资和能耗都将大大降低。

甲苯、甲醇烷基化生产PX的反应条件比较温和,又可以使用非石油基甲醇作为原料,实现了石油化工和煤化工的有机结合。加快相关高水平催化剂和工艺技术的研究开发,有利于现有PX生产技术的更新和升级,因而意义重大。

参 考 文 献

- 1 徐兆瑜. 增产PX的工艺技术新进展与展望[J]. 精细化工与中间体, 2007(1): 24 - 28.
- 2 郭琛. 我国对二甲苯发展前景和发展思路[J]. 现代化工, 2003, 23(8): 1 - 5.
- 3 时光. 提高对二甲苯产量的方法[J]. 炼油技术与工程, 2006, 36(5): 20 - 22.
- 4 曹德安. 甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2007, 23(4): 359 - 362.
- 5 许磊, 刘中民, 张新志, 等. 一种甲苯甲醇烷基化制对二甲苯和低碳烯烃移动床催化剂: 中国, 200710176269. 5 [P]. 2009 - 04 - 29.
- 6 王琰, 黄民, 孔德金, 等. 混合二甲苯结晶分离的新工艺[J]. 石油化工, 2006, 35(11): 1052 - 1055.
- 7 许磊, 刘中民, 张新志, 等. 一种甲苯甲基化制对二甲苯催化剂的在线修饰方法: 中国, ZL200610011662. 4 [P]. 2006 - 09 - 13.

Superiorities for Developing PX Production Process through Alkylation of Toluene Alcohol

Cao Jinsong, Zhang Junmin

(Shanxi Coal Chemical Technology and Engineering Center Co., Ltd. Xi'an 710075)

Xu Lei, Liu Zhongmin

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

ABSTRACT

The technology of co production of PX and low-carbon olefin through alkylation of toluene alcohol can realize simultaneous production of PX and low-carbon olefin (ethylene and propylene) with high selectivity by using a single catalyst. Based on analysis of characteristics of the process, this paper holds that it is advanced and reliable, and adoption of it in arene united plant can achieve the target of increasing PX output, improving utilization rate of toluene, reducing energy consumption and increasing profit. In addition, this process scheme is flexible and environmental friendly, which is the most economic and feasible process for PX production in the future.

Key words: toluene, alcohol, alkylation, PX, development