

C₈ 芳烃中二甲苯和乙苯的分离技术进展

罗祎青¹, 孙长江²

(1. 天津大学化学工程研究所, 天津 300072; 2. 中国石油吉林石化公司双苯厂, 吉林 吉林 132021)

摘要: 论述了用于 C₈ 芳烃中二甲苯异构体以及乙苯分离的各种吸附分离技术进展, 对各种工艺和特点以及工业应用状况进行了分析比较。详细介绍了目前国内 C₈ 芳烃吸附分离装置中的工业生产状况和面临的问题及挑战。提出应抓紧开发具有自主知识产权的 C₈ 芳烃吸附分离技术, 尤其是开发一种对乙苯和二甲苯同时具有高选择性、高吸附能力、容易脱附的吸附剂, 实现从 C₈ 芳烃中同时得到乙苯和二甲苯高纯度产品的目的, 打破国外的技术垄断。

关键词: C₈ 芳烃; 二甲苯; 乙苯; 吸附分离

中图分类号: TQ241

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)08-0023-04

Progress of C₈ aromatic hydrocarbon separation technology

LUO Yi-qing¹, SUN Chang-jiang²

(1. Chemical Engineering Research Centre, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Jilin Petrochemical Company Double Benzene Factory, PetroChina Company Limited, Jilin 132021, China)

Abstract: Recent progress of separation of xylene isomers and ethylbenzene from C₈ aromatic hydrocarbon is expounded with emphasis on technical features of adsorptive separation technologies and their industrial applications. The research progress of adsorptive technology in C₈ aromatic hydrocarbon in China as well as existing problems or challenges faced in the industrial production is discussed. It is suggested that something like C₈ aromatic hydrocarbon absorption-separation technology having self-owned intellectual property must be developed, especially an absorbent which has simultaneously high selectivity, absorbing-desorbing ability both for ethylbenzene and xylene, to achieve the goal of gaining highly pure ethylbenzene and xylene from C₈ aromatic hydrocarbons, and break down the foreign technological forestallment.

Key words: C₈ aromatic hydrocarbon; xylene; ethylbenzene; adsorptive separation

催化重整、汽油裂解等工艺生产的 C₈ 混合芳烃, 主要含有邻、间、对位二甲苯异构体和乙苯。其中二甲苯主要用作油漆、涂料溶剂, 少量用于航空汽油的添加剂, 此外还用于染料、农药等行业。其中油漆是消耗二甲苯最多的行业。对二甲苯绝大部分用于生产对苯二甲酸和对二甲酸二甲酯, 分别占 80% 和 12% 左右。20 世纪 90 年代以后, 我国聚酯行业迅速发展, 带动国内对二甲苯生产能力和产量不断增加, 但因缺口较大, 每年需大量进口, 2002 年和 2003 年进口量分别达到 27.5 万 t 和 101.8 万 t。在我国, 邻二甲苯主要用于生产苯酐, 国内生产不能满足市场需求, 2002 年和 2003 年进口量分别为 21.5 万 t 和 24.2 万 t。目前全国苯酐生产能力约为 50 万 t/a, 每年需邻二甲苯约 46.5 万 t。间二甲苯是生产异苯二酸的原料。乙苯也是重要的有机化工原料, 目前全球 99% 的乙苯用来生产苯乙烯单体。

1 C₈ 芳烃分离的工艺技术

在芳烃生产工艺中, 使用传统的精馏方法不能

分离出高纯度的二甲苯异构体及乙苯产品。从 20 世纪 50 年代开始, 美国、英国和日本先后进行了分离对二甲苯技术的研究, “深冷分离”、“络合分离”工艺相继问世并用于工业生产。60 年代末, 美国环球油品 (UOP) 公司首先宣告开发成功了“吸附分离法”, 接着日本东丽 (Toray) 株式会社于 70 年代初也研究成功类似的工艺。与“深冷分离”、“络合分离”工艺相比, 吸附分离工艺具有流程简单、产品纯度和收率高、生产成本低、设备材质要求低等优点, 自问世以来得到迅速推广应用。目前使用吸附技术生产的对二甲苯约占其总产量的 70%。

1.1 二甲苯吸附分离技术

由于 C₈ 芳烃中 4 个主要组分之间的沸点很接近, 特别是间、对二甲苯沸点仅差 0.7℃, 用传统的精馏方法不能得到高纯度的对二甲苯。吸附分离法是利用固体吸附剂具有对异构体的不同吸附能力而实现分离的方法。

1969 年 UOP 公司开发成功吸附分离工艺, 称 Parex 工艺^[1-2], 该工艺由高选择性的吸附剂、脱附

剂(即解吸剂)和模拟移动床技术组成。采用八面沸石型分子筛作为吸附剂,脱附剂一般采用对二甲苯或甲苯。二甲苯或甲苯不仅与原料中各组分互溶,且沸点差大,易于分离并重复利用。模拟移动床技术是 Parex 工艺的核心,其吸附塔由 24 个填满分子筛吸附剂的床层组成,通过一个液压控制的多路旋转分配阀不断切换各股物料的进、出以实现固、液两相的相对移动。产品为抽出液和抽余液,抽出液为对二甲苯产品,抽余液主要由间二甲苯、邻二甲苯和乙苯组成。1992 年 Parex 工艺可以连续生产纯度 99.9% 的对二甲苯。在生产对二甲苯的同时还可得到邻二甲苯,分流塔分出的邻二甲苯纯度可以达到 99.9%。随着间二甲苯应用市场的开发,UOP 公司以 NaY 沸石为吸附剂,分离间二甲苯的 Sorbex 工艺^[3]也获成功。产品纯度高于 99.5%,收率达到 98%。至 1996 年全世界已有 69 套 UOP 公司开发的芳烃吸附分离生产装置。

日本东丽株式会社于 1970 年也研究成功类似吸附工艺,称 Aromax 工艺^[4]。与 Parex 工艺相比,不同点是吸附器为卧式,由许多分割的小室组成,每个小室都设计有进出阀门,操作过程中物料与吸附剂在各个小室陆续接触,从而实现了连续的吸附分离。此外,日本的旭化成(Asahi)株式会社利用置换色谱原理,用改进的沸石固体吸附剂和特殊的脱附剂开发出能同时分离对二甲苯和乙苯的 Asahi 法^[5-6],并已经应用于中试装置。

法国石油研究院(IFP)1986—1996 年研发的吸附分离工艺称 Eluxyl 工艺^[7-9],用于生产高纯度对二甲苯,工业示范装置于 1995 年投入运转。该工艺技术分单一型和组合型 2 种。单一型技术由 2 台吸附塔组成,主要设备包括吸附塔、144 套程序控制阀、循环回流泵和计算机控制系统等。整个分离过程在 2 台吸附塔共计 24 个床层中进行,每个床层均通过 5 根管道及控制球阀分别与 5 股物流总管相连接,床层之间还有带控制阀的连通管道,在抽出液抽出以前将床层内的介质从当前床层中导向下一床层,以确保抽出液不被污染。Eluxyl 工艺装置由 Raman 光谱仪在线控制,光谱仪所显示浓度分布曲线能及时并直观地检测和观察到吸附塔操作中物料浓度的分布和变化趋势。经该工艺生产的对二甲苯纯度可达 99.8% 以上,回收率也高于 96%。1997 年 12 月 5 000 t/a 的单一过程对二甲苯装置在韩国双龙(Ssang Yong)公司投产^[10],是目前世界上最大的单一型对二甲苯吸附分离装置。Eluxyl 工艺除单一过

程吸附分离工艺外,还设计了一种组合型工艺^[7]。该工艺由 1 台吸附塔和 1 套结晶器组成,特别适用于老的结晶分离装置的改造。组合型工艺中的吸附部分相对简化,吸附后的对二甲苯纯度约 90% ~ 95%,然后再由单段结晶器进一步提纯生产高浓度的对二甲苯(99.9%),滤液再返回吸附单元。Eluxyl 工艺的特点是采用高选择性的沸石,对于对二甲苯有大的吸附容量,允许原料组成有较大的变化,并且具有先进的动态控制,随原料组成的变化,吸附分离可连续优化操作。

目前世界范围内对二甲苯吸附分离技术被美国 UOP 公司开发的吸附分离工艺及法国 IFP 开发的 Eluxyl 工艺所垄断。90 年代以来,这 2 家公司推出的 ADS-27(UOP 研制)和 SPX3000(IFP 研制)2 个牌号的吸附剂代表着当今生产对二甲苯吸附剂的最高水平。

1.2 乙苯分离技术

乙苯也是 C₈ 芳烃中重要的有机化工产品,目前全球 99% 的乙苯用来生产苯乙烯单体。1957 年,美国 Cosden 石油化学公司在美国得克萨斯州的 Bigspring 首次用精馏法由 C₈ 芳烃馏分中分离出乙苯^[11],该工业装置由美国 Badger 工程公司参与设计,整个装置由 3 个 61 m 高的塔串联而成,共计 360 块塔板,操作回流比为 60 ~ 80。在 50 年代与小规模的烷基化装置相比,该工艺在经济上是合理的,因此五六十年代美国、西欧和日本均采用该工艺分离乙苯,我国也于 70 年代初建了 1 套由 C₈ 芳烃馏分中分离出乙苯的装置,产品纯度可以达到 99.5%,但由于该工艺塔板数较多,回流比很大,因此能耗较高。随着烷基化工艺的不断完善,加上 C₈ 芳烃的原料来源受到一定限制以及精馏工艺能耗较高等因素的影响,采用精馏工艺从 C₈ 芳烃中分离乙苯的工艺逐渐被淘汰。目前采用精馏工艺生产乙苯仅占乙苯产量的 2% ~ 4%。

工业上苯乙烯主要以苯和乙烯为原料,在酸性催化剂作用下经气相或液相烷基化反应制得。其中苯与乙烯烷基化生产乙苯成本约占苯乙烯全部费用的 50%。

在裂解或催化重整等芳烃生产装置中,C₈ 芳烃产物含有一定量的乙苯,对这部分乙苯通常的处理方法是采用异构化法将乙苯转化为二甲苯,再将二甲苯异构体进行分离生产对二甲苯,采用这种方法不仅使得乙苯的转化率较低(约 27%),还生成大量副产物苯和乙烷等,而且操作条件较苛刻。若采用

吸附分离工艺将 C₈ 芳烃混合物中的乙苯在分离二甲苯异构体之前分离出来,二甲苯异构化反应温度可降低 20 ~ 30℃,氢分压更低,异构化反应器的处理量可增加 20% ~ 50%,不仅可降低能耗,还可充分利用乙苯资源,提高芳烃分离的经济效益。

1.2.1 优先吸附二甲苯异构体技术

美国 UOP 公司的 Ebex 吸附工艺^[12]可用于吸附分离 C₈ 芳烃中的乙苯。其吸附剂是以 Sr²⁺、K⁺ 交换的 X 型分子筛。首先将 NaX 分子筛与 2% ~ 25% 的黏结剂混合,以压片或滚球的方式成型制成直径为 0.5 ~ 0.9 mm 的颗粒,以 SrCl₂ 及 KCl 的水溶液按常规方式交换,交换后 Sr 在吸附剂上的负载量为 27%,Sr 与 K 的质量比为 5 ~ 25。负载有 Sr²⁺ 的吸附剂添加少量 K⁺ 后,可增加对二甲苯、邻二甲苯和间二甲苯异构体在吸附剂上的吸着力,从而提高二甲苯异构体与乙苯的分离系数,而且二甲苯异构体的传质速率也有所改善。该工艺中的解吸剂为甲苯。此工艺于 20 世纪 80 年代进行了中试,原料中乙苯的质量分数为 50%,产品乙苯的纯度可达 99.5%,收率为 99.7%。按此工艺计算,其能耗约为精馏法的 40%。由于该工艺的目的产物乙苯集中于抽余液中,二甲苯却集中于抽出液中,在原料中乙苯的含量较低时,就需要把原料中占绝大部分的二甲苯集中到抽出液中,这将耗用大量吸附剂,装置的投资及操作费用会很高,与以乙烯和苯为原料制备乙苯工艺相比不具有经济优越性。目前,该工艺尚未见到工业化的报道。

1.2.2 优先吸附乙苯技术

由于优先吸附二甲苯异构体技术在经济上的劣势,因此开发优先吸附乙苯及相应解吸剂的技术成为研发的主要方向。目前开发的用于优先吸附乙苯的吸附剂主要有以 K⁺ 交换的 X 型沸石^[12]、K-Ba-X(含 22% BaO 和 6.5% K₂O)型沸石^[13]、Rb₅₃Na₃₃X 型沸石^[14]和 Ce-X 型沸石^[15]。但这些吸附剂大多选择性较低,导致由吸附分离获得乙苯的费用仍然高于直接由苯和乙烯烷基化制备乙苯的费用。

2001 年法国石油研究院公开了采用钛硅分子筛优先吸附乙苯的技术^[9],与其他吸附剂相比使用量和操作能耗有所下降。但钛硅分子筛价格昂贵,对其工业应用产生了限制。

日本旭化成株式会社开发了一种运用置换色谱原理从 C₈ 芳烃中的分离乙苯和对二甲苯的工艺,并完成中试工作。该工艺在技术经济上较传统吸附分离方法有很大改进,目前该工艺尚无工业装置运

转,其经济性有待实践验证。

2 国内 C₈ 芳烃吸附分离装置状况

我国自 20 世纪 70 年代初开始引进对二甲苯吸附分离技术,到目前已陆续引进了近 10 套生产装置,吸附剂总装填量约 4 000 t,全部由国外进口。其中只有中国石化镇海炼油化工股份有限公司采用法国 IFP 开发的 Eluxyl 对二甲苯分离工艺建成 4 500 t/a 对二甲苯吸附分离装置^[10,16-17](2003 年 7 月开工),与美国 UOP 公司的 Parex 相似,其技术的关键部分是高选择性吸附剂和配方。国内其余装置均采用美国 UOP 公司的吸附分离工艺及吸附剂。这些装置包括上海金山石化总厂、扬子石化公司、齐鲁石化公司、天津石化公司、燕山石化公司、独山子炼油厂、辽阳化纤公司等。且仍有 3 家使用的是美国 UOP 公司最早开发的 ADS-7 型吸附剂。

现在,国内许多装置已运行 10 余年,吸附剂经长期运转使用,性能开始下降,不能满足生产需要。中国石化齐鲁股份公司烯烃厂芳烃装置是随同齐鲁 30 万 t/a 乙烯工程引进的主要装置,该装置采用了美国 UOP 公司的专利技术,于 1987 年 10 月建成投产。芳烃装置吸附工艺使用的吸附剂 ADS-7 是随初建装置引进的产品,原设计使用寿命为 5 年,至 2004 年已运行超过 16 年,吸附剂已超出设计使用寿命近 11 年,近年来在利用该装置生产纯度为 99.2% 的对二甲苯产品时,收率已下降到约 85%;生产纯度为 99.5% 的对二甲苯产品时,收率下降到约 70%,且无法实现连续生产。由于产品收率的下降,产品产量受到了限制,装置能耗升高,生产成本大幅度增加,产品的市场竞争力受到影响。天津石化公司^[18]25 万 t/a 对二甲苯装置(大芳烃车间)采用 UOP 公司的 ADS-27 吸附剂,吸附剂总装填量为 467.62 t。吸附分离装置设计对二甲苯纯度 99.8% ~ 99.9%,收率 97%。自 2003 年起,对二甲苯收率和产品纯度均开始下降,对二甲苯纯度只能维持在 99.3%,收率降至 90% 以下,装置操作负荷也下降至 78%,且情况还在不断恶化。吸附工艺中使用的吸附剂再生难度很大,虽然 UOP 公司提出过一种再生方法,但迄今为止还没有在工业生产中应用过。吸附分离装置在吸附剂性能下降后,通常只能更换新的吸附剂。由于美国 UOP 公司在吸附分离生产领域的垄断地位,其吸附剂价格昂贵,给国内各芳烃生产厂家购买并更换吸附剂带来很大经济压力。

3 结语

世界石油化学工业的迅速发展,加速了芳烃生产工艺的改进和新技术的开发。为突破国外公司的技术垄断,国内越来越多的学者开始从事芳烃吸附技术的研究工作。复旦大学、北京燕山石油化工公司使用无黏结剂疏水型硅沸石,研究了 C₈ 芳烃的分离问题;中国石化石油化工科学研究院从 20 世纪 90 年代初开始着手研制液相吸附分离制取对二甲苯的吸附剂,目标是研制出性能达到美国 UOP 公司 ADS-27 吸附剂水平的国产吸附剂。目前吸附剂的研制开发工作已取得了良好的进展,所研制的 RAX-2000 吸附剂的各项物化指标已基本达到或接近国际先进水平,其制备方法已申请了 5 项发明专利。对于 C₈ 芳烃中乙苯吸附分离技术,目前国际上还没有实现可工业化的完整技术,开发该工艺的关键是高性能吸附剂的制备和相应吸附-解吸体系的选择。而借鉴二甲苯吸附分离技术研究经验,经过改变沸石合成硅铝比、离子交换种类、交换程度以及沸石水含量,以调节沸石电学性质制备高选择性乙苯吸附剂不仅可能,而且可行。开发乙苯以及二甲苯吸附分离技术不但可提高我国芳烃生产能力,而且可以使我国拥有成套具有自主知识产权的芳烃生产技术,具有重要意义。

参考文献

[1] Broughton D B, Neuzil R W, Pharis J M, *et al.* [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1970, 66(9): 70 - 75.

(上接第 22 页)

4 结语

双峰聚乙烯产品具有优良的物理机械性能和加工性能,特别是在强度、稳定性等方面。双反应器工艺是目前国际上采用最广泛的工艺,而单反应器工艺是生产双峰聚乙烯产品未来发展方向,但目前仍处于开发试验中。液态冷凝技术气相聚乙烯工艺利用冷凝液体的蒸发潜热及时移走反应热,缓和了反应器散热问题,使得反应器单位体积的聚乙烯产量大幅度提高,将此技术与超高活性的茂金属催化剂配合使用是当今研究的一个热点。

参考文献

[1] Union Carbide Chem Plastic. Process for the in situ blending of polymers [P]. EP 0369436A2, 1990 - 05 - 23.
[2] Union Carbide Corp. Process for the production of polyethylene with a

- [2] Broughton D B. [J]. Preprints-Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, 1983, 28(4): 1072 - 1079.
[3] Broughton D B. [J]. *Separation Science and Technology*, 1984, 19(11 - 12): 723 - 736.
[4] Otani S, Kanaoka M, Matsumura K, *et al.* [J]. *Chemical Economy & Engineering Reviews*, 1971, 3(6): 56 - 59.
[5] Kilpatrick M, Luborsky F E. [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, 75(3): 577 - 584.
[6] Seko M. [J]. *The Oil and Gas Journal*, 1979, 77(27): 81 - 86.
[7] Inst Francais Du Petrol. Process and apparatus for the separation of p-xylene in C₈ aromatic hydrocarbons with a simulated moving bed absorption and a crystallization [P]. US 5284992, 1994 - 02 - 08.
[8] 法国石油公司. 包括至少一步高温结晶和结晶部分熔融的生产对二甲苯的方法 [P]. CN 1168128A, 1997 - 12 - 17.
[9] Inst Francais Du Petrol. Process for co-production and separation of ethylbenzene and paraxylene [P]. US 6177604B1, 2001 - 01 - 23.
[10] 谭永忠, 施大鹏. [J]. *炼油技术与工程*, 2003, 33(7): 15 - 17.
[11] 孙宗海, 翟国华, 张溱芳. *石油芳烃生产工艺与技术* [M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 259.
[12] UOP Inc. Separation of ethylbenzene with an adsorbent comprising SR and K exchanged X or Y zeolite. [P]. US 4079094, 1978 - 03 - 14.
[13] UOP Inc. Process for the separation of ethylbenzene [P]. US 4497972, 1985 - 02 - 05.
[14] Exxon Research Engineering Co. Process for separating ethylbenzene from xylenes by selective adsorption on a rubidium substituted X zeolite [P]. US 4613725, 1986 - 09 - 23.
[15] UOP Inc. Process for adsorptive separation of ethylbenzene from aromatic hydrocarbons [P]. US 5453560, 1995 - 09 - 26.
[16] 伍川, 王净依, 陆俊跃, 等. [J]. *南京工业大学学报*, 2002, 24(3): 106 - 110.
[17] 施大鹏, 俞金寿, 谭永忠. [J]. *炼油技术与工程*, 2003, 33(8): 47 - 49.
[18] 李希宏, 李克明, 冷家厂, 等. [J]. *精细石油化工*, 2004, (4): 54 - 55. ■

broad and/or bimodal molecular weight distribution [P]. EP 0314165A1, 1989 - 05 - 03.

- [3] 邹筑华. [J]. *合成树脂及塑料*, 1999, 16(5): 45 - 47.
[4] BP Chem Int Ltd. Polymerization catalyst and process [P]. EP 0501672A1, 1992 - 09 - 02.
[5] BP Chem Int Ltd. Catalyst compositions and process for preparing polyolefins [P]. EP 0608054A2, 1994 - 07 - 27.
[6] Phillips Petroleum Co. Catalyst and process for making bimodal polyolefins [P]. EP 0480376A2, 1992 - 04 - 15.
[7] Phillips Petroleum Co. Process for producing polyolefins and polyolefin catalysts [P]. US 4939217, 1990 - 07 - 03.
[8] 尹玉英. *有机化学* [M]. 北京: 烃加工出版社, 1990.
[9] 李良训. *高分子物理学* [M]. 北京: 烃加工出版社, 1990.
[10] 徐佩若, 柏子龙. *工业催化基础* [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001.
[11] 赵国辉. [J]. *化工进展*, 2001, 20(1): 36 - 38.
[12] 王洪涛, 周象珉. [J]. *合成树脂及塑料*, 1997, 14(4): 25 - 27.
[13] 任红, 卢晓, 李留忠, 等. [J]. *齐鲁石油化工*, 1997, 25(4): 279 - 281. ■