

## 工艺与设备

# 液化石油气制芳烃技术开发及工业应用

郝代军<sup>1,2</sup>, 朱建华<sup>1</sup>, 王国良<sup>1,2</sup>, 龚旭辉<sup>2</sup>, 王宗泉<sup>3</sup>

(1. 中国石油大学化工学院, 北京 102249; 2. 中国石化集团洛阳石油化工工程公司, 河南 洛阳 471003;  
3. 山东恒源石油化工集团, 山东 临邑 251500)

**摘要:**采用组合固定床反应-再生系统和改性 HZSM-5 分子筛催化剂, 开发出利用液化石油气制芳烃工艺 (GTA)。该工艺可将液化石油气转化为苯、甲苯和二甲苯等轻质芳烃, 而且流程简单, 操作稳定, 所产混合芳烃不含非芳烃组分, 简化了抽提流程, 节省了投资, 并降低了能耗。4.0 万 t/a 的工业化装置运行结果表明: 利用 GTA 技术能将醚化后的 C<sub>4</sub> 组分转化为质量分数 56.76% 的芳烃, 同时还能得到质量分数为 23.74% 的民用液化气。

**关键词:**液化石油气; 芳烃; 工程开发; 工业应用

中图分类号: TQ241.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)10-0055-04

## Technological development and commercial application of liquefied petroleum gas in aromatics

HAO Dai-jun<sup>1,2</sup>, ZHU Jian-hua<sup>1</sup>, WANG Guo-liang<sup>1,2</sup>, GONG Xu-hui<sup>2</sup>, WANG Zong-quan<sup>3</sup>

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, SINOPEC, Luoyang 471003, China;

3. Shandong Hengyuan Petrochemical Group, Linyi 251500, China)

**Abstract:** Liquefied petroleum gas (LPG) can be converted into light aromatics, such as benzene, toluene and xylene by using modified HZSM-5 zeolite catalyst and GTA process which adopts the fixed-bed reaction-regeneration system. The process is feasible, with short flow and stable running. Since no non-aromatic components exist in the GTA products, the aromatic extraction equipment is eliminated in the GTA process. The operating results demonstrated that for a commercial plant with the capacity of 40kt/a, with the feedstock of C<sub>4</sub> after etherified, the yield of light aromatics can be up to 56.76%, and the yield of household LPG can reach 23.74% simultaneously.

**Key words:** liquefied petroleum gas; aromatics; engineering development; commercial application

由催化裂化装置 (FCCU) 生产的液化石油气 (LPG) 的主要成分为 C<sub>3</sub> (丙烷、丙烯) 和 C<sub>4</sub> (正丁烷、异丁烷、正丁烯和异丁烯)。LPG 经气体分离后, 提取其中的丙烯作为化工原料, 其中的异丁烯用于生产甲基叔丁基醚 (MTBE), 并作为高辛烷值汽油的调和组分; 而其他组分大多作为民用燃料而未得到有效利用, 在一定程度上造成了石油资源的浪费<sup>[1-2]</sup>。作为重要的有机化工原料, 轻质芳烃的市场需求日益增加。

目前 LPG 制芳烃的典型工艺为英国 BP 公司与美国 UOP 公司联合开发的 Cyclar 工艺<sup>[3]</sup>。该工艺使用 Ga/HZSM-5 分子筛催化剂, 能明显提高 LPG 的转化率和选择性; 使用催化剂连续再生技术和未转化的 C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub> 回炼技术能明显提高芳烃和氢气的收率。

我国轻烃芳构化的开发应用<sup>[4-5]</sup>主要是利用裂化轻油生产芳烃和直馏汽油芳构化改质来生产高辛烷值汽油。近年来对 LPG 芳构化的研究逐渐受到重视<sup>[6-7]</sup>, 中国石化集团洛阳石油化工工程公司对直馏汽油芳构化的催化剂和工艺进行改进, 开发了液化石油气生产芳烃技术 (GTA 工艺)。本文介绍了在完成催化剂研制和工艺研究<sup>[8]</sup>的基础上, 对该技术进行工程开发, 并进行了 4.0 万 t/a 的工业化试验。

## 1 工艺概况

### 1.1 催化剂性质和原料组成

LPG 制芳烃工艺采用中国石化集团洛阳石油化工工程公司开发的改性 HZSM-5 分子筛催化剂, 催化剂的主要物性参数见表 1。原料为催化裂化装置

生产的 LPG 经气体分离后的 C<sub>4</sub> 组分,其组成如表 2 所示。

表 1 HZSM-5 催化剂的物性参数

比表面积/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	孔体积/ cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	最可几孔 半径/nm	堆密度/ kg·m <sup>-3</sup>	压碎强度(径向)/ N·cm <sup>-1</sup>
285	0.28	1.92	695	132

表 2 试验原料(LPG)组成 %

	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5+</sub>
摩尔分数	0.06	0.28	1.95	62.06	32.03	3.62

## 1.2 工艺条件及物料平衡

GTA 的工艺研究是在装有 100 mL 催化剂的固定床中试装置上进行的<sup>[8]</sup>,试验工艺条件如表 3 所示,产品物料平衡列于表 4。

表 3 GTA 中试工艺条件

反应温度/℃	质量空速/h <sup>-1</sup>	反应压力/MPa	反应时间/d
530	0.25	0.10	9

表 4 产品物料平衡 %

	气体		液体					
	干气(H <sub>2</sub> )	液化气	C <sub>5</sub>	苯	甲苯	乙苯	二甲苯	重芳烃
质量分数	21.2(2.4)	25.6	1.0	10.5	22.0	0.8	13.1	5.8

从表 4 可知,液体产品除 C<sub>5</sub> 组分外均为芳烃,因此液体产品经脱戊烷后,不需芳烃抽提即可得到苯、甲苯和二甲苯(含乙苯)等产品。C<sub>5</sub> 组分和重芳

烃可作为高辛烷值汽油的调和组分或另作他用。

## 2 工程开发

### 2.1 技术方案的选择

以液化气为原料生产芳烃的试验结果表明,催化剂因生焦而快速失活,单程运行周期仅 10 天左右就需对催化剂进行烧焦再生。对此,有以下 3 种工艺方案可供选择:

(1)固定床间歇再生方案。利用 1 台或 2 台串联的反应器,当反应进行一段时间,催化剂活性明显下降后停止进料,通入再生气体进行催化剂烧焦再生,催化剂再生结束后再切换为反应操作,如此进行反应、再生循环。该工艺的特点是流程简单、设备少,但是切换频繁,操作不稳定,且催化剂利用率低。

(2)固定床循环再生方案。设置 4 台反应器,每 2 台为一组,轮换操作,2 台装置用于反应、2 台装置用于再生,达到连续反应的目的。该方案的特点是反应、再生均能连续进行,装置操作和产品质量都比较稳定,催化剂利用率高;但与第 1 种方案相比,工艺流程较为复杂,并且增加了设备投资。

(3)移动床连续再生方案。采用类似移动床连续重整的方案,催化剂被连续送入再生系统,再生后连续送至反应系统。该方案的特点是反应和再生工序均连续操作,装置开工率高,操作稳定,产品质量好,催化剂利用率高,但是工艺流程复杂,投资大。

比较上述 3 种工艺方案,固定床循环再生方案具有投资少,开工率高,产品质量相对稳定等优点,比较适合较小规模的装置。作为 10 万 t/a 工业装

(上接第 54 页)

产物,大大超过了目前化学方法合成双甘酯的量。但是目前对生成的混合物仍然需要分子蒸馏这样设备投资大、成本高的方法<sup>[10]</sup>,采用更简单的方法提高阿魏酸双甘酯的产率,同时能够找到更加简单的方法将混合物分离是需要解决的问题。

## 参考文献

- [1] Tsuno T, Kadota M. Application to the cosmetics as an ultraviolet ray absorbent of ferulic acid[J]. *Fragrance Journal*, 2002, 30(7): 137-74.
- [2] Asao H. Syntheses of ferulic acid derivatives and their suppressive effects on cyclooxygenase-2 promoter activity[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2002, 10(4): 1189-196.
- [3] National Institute of Advanced Industrial & Technology. Animal cell cyclic AMP level increasing agent or cyclic nucleotide phosphodiesterase inhibitor comprising polymer of ferulic acid: JP, 2002003386 [P]. 2002-09-01.
- [4] Giuliani S, Piana C, Setti L, et al. Synthesis of pentylferulate by a feruloyl esterase from *Aspergillus niger* using water-in-oil microemulsions[J]. *Biotechnology Letters*, 2001, 23: 325-331.
- [5] Meng X H, Sun P L, Yang K, et al. Synthesis of diacylglycerol using immobilized 1,3-regiospecific lipase in continuously operated fixed bed reactors[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2005, 21(3): 425-429.
- [6] David L, Joseph A, Laszlo et al. Lipase-catalyzed synthesis of ferulate esters[J]. *JAACS*, 2000, 77(5): 513-519.
- [7] Wang R T, Zhou S Y, Liu L N, et al. Improved synthesis of ethyl ferulate[J]. *China New Medicine*, 2004(3): 2.
- [8] Ban Y D, Sun Y Q, Wang Y P. The optimization of the thin-layer chromatography solvent system for sulfa drugs[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1992, 10: 103-105.
- [9] Nie R, Xu Y, Wang D. Progress in improving the asymmetric enantioselectivity of lipase for catalyzing asymmetric reaction[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2002, 2(6): 570-576.
- [10] Liu S L, Bi Y L, Yang T K. Synthesis of monoglycerides and their application[J]. *Journal of Cereal & Oils*, 2001, 11: 30-31. ■

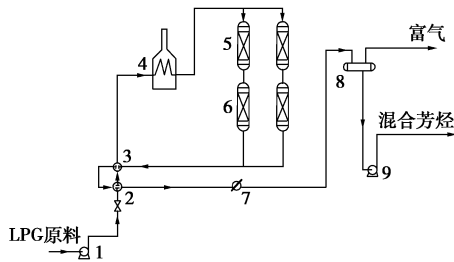
置的工程开发,确定以该方案为准。

另外,通过吸收稳定系统将反应产物分离成干气、液化气和液体产品。由于液体产品中非芳烃部分仅存在于  $C_5$  组分中,因此液体产品依次经过脱戊烷塔、白土塔、苯塔、甲苯塔和二甲苯塔即可得到合格的苯、甲苯和二甲苯产品。

## 2.2 工艺流程

### 2.2.1 反应系统

GTA 反应部分工艺流程如图 1 所示。LPG 经原料泵送至原料油汽化器,将原料全部汽化后,进入原料-反应产物换热器,换热后进入原料加热炉,待加热至反应温度后,由顶部进入第一反应器,由于液化气芳构化反应为放热反应,因此采用打急冷油的方式取热,防止反应超温。反应操作条件为:反应温度  $460 \sim 520^\circ\text{C}$ ,反应压力约  $0.55 \text{ MPa}$ ,进料质量空速为  $0.25 \text{ h}^{-1}$ 。自第一反应器出来的中间反应产物经取热后进入第二反应器顶部。



1—原料泵;2—原料油汽化器;3—换热器;4—加热炉;5—第一反应器;6—第二反应器;7—冷却器;8—气液分离罐;9—泵

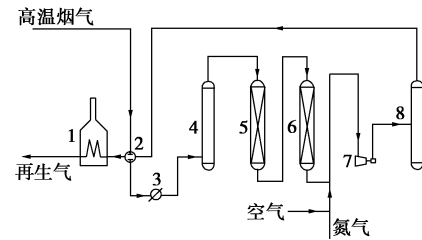
图 1 GTA 反应部分工艺流程示意图

自第二反应器出来的反应产物依次进入原料-反应产物换热器、原料油汽化器与原料换热,再经反应产物冷却器冷却至  $40^\circ\text{C}$  后进入气液分离罐,反应产物在气液分离罐内闪蒸,闪蒸得到的液相(混合芳烃)经泵压送至吸收稳定部分的吸收塔中进一步的分离,闪蒸得到的气相(富气)进入气体压缩机。

### 2.2.2 再生系统

自系统来的氮气和净化空气(补充用)按比例分别计量后进入再生气压缩机,升压到  $0.55 \text{ MPa}$ ,然后进入再生器换热器,与来自芳构化反应器的高温烟气换热后,进入再生气加热炉加热至  $530^\circ\text{C}$ ,送入芳构化反应器,从床层顶部自上而下烧焦。烧焦后高温烟气经再生气换热器换热后,由再生气冷却器冷却至  $40^\circ\text{C}$ ,进入再生气分液罐分液,经再生气脱硫塔脱除其中微量的  $\text{SO}_2$  及再生干燥塔脱除其中微量的水分后,进入再生气压缩机循环使用。为减少氮气用量,再生气体可循环使用,并根据反应器床层温

度的变化情况,随时补充空气。GTA 再生工艺流程示意图如图 2 所示。



1—加热炉;2—换热器;3—冷却器;4—气液分离罐;  
5—脱硫塔;6—干燥塔;7—压缩机;8—缓冲罐

图 2 GTA 装置再生部分工艺流程示意图

### 2.2.3 产品分离系统

反应产物在吸收稳定部分被分离为干气、液化气和液体产品。液体产品经过精馏被分离为  $C_5$  组分、苯、甲苯、二甲苯和  $C_9+$  重芳烃。其中吸收稳定部分采用吸收塔、解吸塔和稳定塔三塔流程,3 个塔均采用板式塔;精馏部分采用脱戊烷塔、白土塔、苯塔、甲苯塔和二甲苯塔五塔流程。产物分离工艺流程与常规的炼油工艺相似,在此不再赘述。与催化重整生产芳烃相比,由于液化石油气生产芳烃过程省去了芳烃抽提单元,因此无论从设备投资,还是从加工费用等方面均表现出明显的优势,这是该技术的突出特点之一。

## 2.3 装置主要操作条件

根据工艺实验研究结果,结合工艺计算,确定的反应、再生系统和吸收稳定系统及芳烃分离系统的操作条件分别如表 5、表 6 和表 7 所示。

表 5 反应、再生系统的操作条件

操作部分	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应压力/ $\text{MPa}$	质量空速/ $\text{h}^{-1}$
反应部分	470 ~ 530	0.60	0.25
再生部分	530	0.55	

表 6 吸收稳定系统的操作条件

装置	温度/ $^\circ\text{C}$			压力/ $\text{MPa}$			循环比
	塔顶	塔底	回流罐	塔顶	塔底	回流罐	
吸收塔	48.7	50.4	40	1.45	1.50		
解吸塔	60.6	148.0	40	1.50	1.55		
稳定塔	47.9	233.5	40	165	1.40	1.45	1.35 3.0

表 7 芳烃分离系统的操作条件

装置	温度/ $^\circ\text{C}$			压力/ $\text{MPa}$			循环比
	塔顶	塔底	进料	塔顶	塔底	回流罐	
脱戊烷塔	60	199	166	0.55	0.60	0.50	5.0
苯塔	95	156	152	0.15	0.20	0.10	6.5
甲苯塔	126	179	156	0.15	0.20	0.10	2.5
二甲苯塔	194	248	179	0.35	0.45	0.30	4.0

## 2.4 装置能耗分析

### 2.4.1 节能措施

采用液化气芳构化技术生产芳烃的能耗较小,但仍需采取以下措施来进一步降低能耗:

(1)合理选用催化剂。需开发专用的 GTA 催化剂,在取消原料精制过程后,可降低过程能耗。

(2)采用合理的换热流程。优化二甲苯塔顶换热流程,在二甲苯塔加压操作条件下,塔顶物流可为苯塔再沸器及白土塔进料换热器供热;回收自反应器出来的高温反应产物的热量,预热原料,降低燃料消耗。

(3)优化装置设计,确定合理的工艺参数,减少过程能耗。

(4)将烧焦后的高温烟气与再生气换热,降低再生气加热炉负荷,节约燃料。

(5)在加热炉对流段考虑增设烟气余热回收设施,提高加热炉效率,减少燃料气消耗。

(6)尽量紧凑、合理地布置设备及管道,减少散热损失和压力损失;加强设备及管道保温。

### 2.4.2 装置能耗计算及能耗对比

10 万 t/a LPG 芳构化生产芳烃装置和 10 万 t/a 催化重整装置的能耗对比数据如表 8 所示。

表 8 装置能耗 MJ/t

项目	GTA	催化重整
循环冷水	227.9	60.3
电力	1790.2	1004.0
净化压缩空气	30.5	34.3
燃料气	4391.1	4354.2
3.5 MPa 蒸汽		2143.4
1.0 MPa 蒸汽		231.4
脱氧水		84.0
合计	6439.7	7911.6

注:装置能耗为每吨原料的能耗。

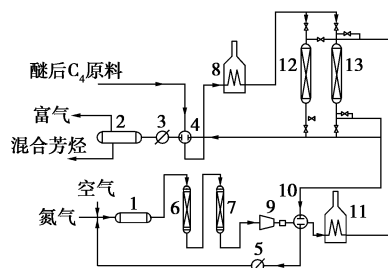
对比表 8 中的数据可知,加工规模相同的装置,液化气芳构化生产芳烃的能耗明显低于催化重整工艺。

## 3 工业化试验

### 3.1 工业化试验装置概况

山东恒源石化集团有 1 套闲置的 8.0 万 t/a 直馏汽油改质装置,具备完善的反应、再生装置和吸收稳定系统,经简单改造后基本能够满足 4.0 万 t/a GTA 工艺的技术要求。由于是首次工业化试验,暂不建设芳烃分离系统,待工业试验结束后,可根据市场需求再行考虑,生产产品为混合芳烃和民用液化

气。工业化试验装置的流程示意图如图 3 所示,其中 A、B 反应器各装填 20 t GTA 工艺专用催化剂。



1—脱水罐;2—气液分离器;3,5—冷却器;4,10—换热器;  
6—脱硫塔;7—干燥塔;8,11—加热炉;9—压缩机;  
12—反应器 A;13—反应器 B

图 3 工业化试验装置反应-再生部分流程图

### 3.2 工业化试验结果

工业化试验的原料为醚化后的 C<sub>4</sub> 组分,其组成如表 9 所示,由于异丁烯已被用于生产 MTBE,因此原料中的烯烃含量较低。

表 9 工业试验所用原料组成 %

	≤C <sub>3</sub> 组分	丁烷	丁烯	≥C <sub>5</sub> 组分
质量分数	1.11	43.15	54.74	1.00

工业化试验的工艺操作条件如表 10 所示。试验结果如表 11 所示。对比表 4 中工艺研究的结果可知,由于工业化试验中工艺条件的优化,其产品分布优于中试研究结果。混合芳烃的组成如表 12 所示。

表 10 工业试验的工艺条件

反应温度/℃	质量空速/h <sup>-1</sup>	反应压力/MPa	反应周期/d
480~500	0.22	0.27	8

表 11 工业试验物料平衡 %

	干气	液化气	混合芳烃	焦炭(含损失)
质量分数	19.05	23.74	56.76	0.45

表 12 混合芳烃组成 %

	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	苯	甲苯	乙苯	二甲苯	重芳烃(C <sub>9+</sub> )
质量分数	0.41	2.48	20.05	43.22	0.74	22.00	11.10

从表 12 可以看出,混合芳烃中非芳烃组分为 C<sub>4</sub> 和 C<sub>5</sub>,根据上述对 GTA 工艺研究得出的结论是利用芳烃分离系统即可得到苯、甲苯和二甲苯产品。而在混合芳烃中含有质量分数约 0.74% 的乙苯并不影响混合二甲苯的质量。对比表 12 和表 4 中的数据可以发现,工业化试验得到的混合芳烃中甲苯及

(下转第 60 页)

水主要来源于管道内部清洗、原料预处理产生的污水,设备清洗水和设备冷却水,以及产品检验时包装破损后的废弃饮料。废水水质变化很大,主要成分为糖、蛋白质等有机污染物,易于生物降解。2 股废水混合后进入原水槽,原水槽内污水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  高达 30 000 ~ 45 000  $\text{mg/L}$ , pH 为 3 ~ 4。

### 1.2 工艺分析

由于味精废水中有机污染物浓度高。其中主要有机污染物为残糖、有机酸、谷氨酸菌体等,大部分有机物可生化性较好,但其中大分子有机污染物生化降解的速度较慢,因此先经过原水混合槽将 2 种废水混合(饮料废水与味精废水的质量比约为 9:1),再进行统一处理,这样不仅降低了味精废水的浓度,缓冲了饮料废水水质变化大的特点,还提高了废水的可生化性。混合后总废水量约为 300  $\text{m}^3/\text{d}$ ,原水混合槽的废水水质参数见表 1。由表 1 中数据可知,混合后的味精废水和饮料废水适用于生化法进行处理。

表 1 原水槽混合废水水质

$\text{COD}_{\text{Cr}}/$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{BOD}_5/$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SS 质量 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	氨氮质量 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	色度	pH
2000 ~ 4000	1200 ~ 1800	200 ~ 400	200 ~ 400	50	4 ~ 6

### 1.3 工艺流程

废水在原水混合槽混合后,经中和池酸碱中和后进入调节池调节水质、水量,考虑到味精废水中的大分子有机污染物的生化降解速度较慢,因此采用

了水解酸化和接触氧化法作为废水生物主要处理单元,再经过斜板沉淀后到达生物炭池处理工段,以确保各项指标均能达到排放标准。三段式生物法处理混合废水的工艺流程见图 1。

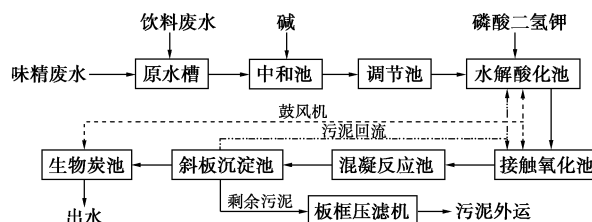


图 1 三段式生物法废水处理工艺流程图

## 2 主要构筑物及运行参数

### 2.1 主要构筑物

该工艺的主要构筑物有原水槽、中和池、调节池、水解酸化池、接触氧化池、斜板沉淀池、生物炭池等,具体参数见表 2。

表 2 主要构筑物设计参数

构筑物	有效容积/ $\text{m}^3$	停留时间/h
原水混合槽	700	2.5 d
中和池	5	15.0 min
调节池	48	4.0
水解酸化池	117	9.0
接触氧化池	290	23.0
一级/二级混凝反应池	1.8/2.8	1.80/2.38 min
斜板沉淀池	54	4.0
生物炭池	32	2.5

(上接第 58 页)

重芳烃的含量较高,这可能是因为反应的压力较高,而进料空速又偏低,造成了烷基化反应的增加,从而导致甲苯和重芳烃含量的增加。

## 4 结语

通过对 GTA 工艺的工程开发及工业化试验研究,可以得出以下结论:

(1)GTA 工艺是利用廉价的 LPG 原料生产苯、甲苯和二甲苯等轻质芳烃有效的工艺技术。

(2)与催化重整生产芳烃工艺相比,GTA 工艺生产芳烃的原料适应性强,并且产品不需要精制,工艺流程短,建设投资小,操作费用低。

(3)与 Cyclar 工艺相比,虽然 GTA 工艺的芳烃产率较低,但是工艺流程简单,并且燃料气(干气)产率明显降低,得到的副产品(民用液化气)也有较好的

经济效益。

### 参考文献

- [1] 李明辉. 碳四烃的综合利用[J]. 石油化工, 2003, 32(9): 808 - 814.
- [2] 韩金玉, 段衍泉, 刘翀, 等. 石油副产品的综合利用[J]. 石油化工, 2004, 33(11): 1101 - 1106.
- [3] Dooln P C, Pujado P R. Make Aromatics from LPG[J]. Hydrocarbon Processing, 1989, 68(9): 72 - 77.
- [4] 杨新康. 裂解轻油芳构化制取 BTEX 的工业试验[J]. 石油炼制与化工, 1994, 25(1): 26 - 30.
- [5] 郝代军, 刘丹禾, 李群柱, 等. 提高汽油辛烷值的芳构化技术[J]. 炼油设计, 2000, 30(6): 49 - 51.
- [6] 程志林, 臧自胜, 万惠霖, 等. ZnNi/HZSM-5 催化剂上混合  $\text{C}_4$  烃的芳构化反应[J]. 石油学报: 石油加工, 2002, 18(1): 24 - 30.
- [7] 张怀科, 郝代军, 郭益群. 液化石油气制芳烃技术的研究与应用进展[J]. 天然气与石油, 2006, 24(2): 35 - 38.
- [8] 郝代军, 朱建华, 王国良, 等. 液化石油气制芳烃工艺技术的研发[J]. 化工进展, 2005, 24(11): 1287 - 1291. ■