

PX 结晶分离技术与芳烃装置扩产改造

冯志强*

(中石化天津分公司,天津 300270)

摘要:介绍了PX结晶分离技术及其在PX吸附生产装置扩产改造中的应用,给出了芳烃装置扩产改造的2种方案,并进行对比分析。结果表明,PX结晶分离技术能耗低、投资省、扩能方式十分灵活,结晶分离法工艺流程简单,无需使用吸附剂解析剂,全部采用成熟的定型设备,通过新建PX结晶装置便可实现PX产能翻番。

关键词:PX结晶;芳烃;扩产;改造

中图分类号:TQ241.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0142-02

PX crystallization separation technology and reconstruction of aromatic plant

FENG Zhi-qiang*

(SINOPEC Tianjin Company, Tianjin 300270, China)

Abstract: The PX crystallization separation technology and its application in the reconstruction scheme of PX adsorption production plant are introduced. Two reconstruction solutions of aromatic plant are given and compared. The result shows that the PX crystallization separation technology assumes low energy consumption and investment, flexible expansion ways, simple crystallization separation process and free of adsorption and desorption agent. All mature PX crystallization stereotypes equipments will bring the doubled production capacity.

Key words: PX crystallization; aromatics; expansion; reconstruction

对二甲苯(PX)是用量最大的C₈芳烃,是聚酯工业的重要原料,主要用于生产精对苯二甲酸(PTA)或精对苯二甲酸二甲酯(DMT),进而由PTA和DMT去生产聚酯(PET)^[1]。我国是世界上最大的PX生产国和消费国,国内的PX长期供不应求。虽然近些年国内PX产能已经由2011年的826万t增加到2012年的1 036万t,但是PX的对外依存度仍逐年上升,已经由2011年的44%上升到2012年的50%,净进口量高达609万t。考虑到PTA未来扩能较快,后续中国PX对外依存度将有可能继续提高。

为满足国内的PX需求,国内正在申请筹建多套PX生产装置。但由于国内对PX项目的环保争议较大,民众普遍持排斥态度,因此新建PX生产装置进行PX扩能非常困难,对现有PX吸附生产装置进行扩能,已经成为当前解决PX供需矛盾的重要方法。国内的PX生产装置目前全部采用吸附分离法,若对现有吸附装置继续采用吸附法进行扩能,一方面会影响正常生产,另一方面受吸附塔限制,其扩能幅度十分有限,若更换吸附剂进行扩能,则投资较大。与吸附法相比,若采用结晶分离法对现有吸附生产装置进行扩能则相对容易很多。首先,扩能幅度十分灵活,主要取决于增加的结晶器个数;其次,结晶分离法工艺流程简单,无需使用吸附剂解析剂,

操作简便安全,全部采用成熟的定型设备,投资较省;最后,组合工艺充分发挥2种分离方法各自的优点,能降低PX生产能耗。

1 PX 结晶分离工艺

结晶法是吸附法出现之前工业上生产对二甲苯(PX)的唯一方法,虽然在20世纪70年代后逐步被吸附法所取代,但是目前全球仍有30%的PX产能是采用结晶法生产的。结晶法的优点在于产品纯度高、流程简单、采用定型设备、对原料中杂质含量要求低。

目前国外已工业化的PX结晶工艺主要有BP公司^[2]、Amoco公司^[3]、Chevron公司^[4]、Krupp公司^[5]、Maruzen公司^[6]、John Brown公司^[7]、GTC公司^[8]的结晶分离工艺。不同PX悬浮结晶分离工艺的区别主要在于制冷剂、制冷方式、结晶器和固液处理设备的不同,结晶过程通常分为两级,第一级结晶过程为产品回收段,侧重提高PX回收率,得到的PX晶体熔化后送入第二级结晶过程进行重结晶,第二级结晶过程为产品提纯段,侧重提高产品纯度,得到的PX晶体经洗涤后熔化,作为PX产品采出。

PX结晶分离技术主要由国外公司开发,国内上海石油化工研究院开展了系统的PX结晶分离技术的研究开发工作,在相继完成实验室热力学与动力

学基础研究、实验室小试研究、500 t/a 中试及晶体洗涤塔试验研究、5 000 t/a 工业侧线试验研究、60 万 t/a PX 吸附-结晶组合分离工艺包与大型化关键设备开发、10 万 t/a PX 结晶分离工艺包等工作的基础上,已成功开发 PX 结晶分离技术,可用于分离不同 PX 含量的 C_8 芳烃原料。

2 PX 结晶分离技术与芳烃装置扩产改造

PX 结晶分离技术作为一项低能耗的 PX 生产方法,用于现有 PX 吸附分离装置的扩能改造,比继续采用吸附法进行扩能更有优势。对现有吸附装置继续采用吸附法进行扩能,一方面会影响正常生产,另一方面受吸附塔限制,其扩能幅度十分有限,若更换吸附剂进行扩能,则投资较大。与吸附法相比,采用结晶分离法对现有吸附生产装置进行扩能则相对容易很多,且易于实施。根据结晶原料的来源,可以有以下 2 种扩能方案。

2.1 芳烃装置扩产改造方案一

该方案的工艺流程如图 1 所示,采用甲苯择形歧化或甲苯甲基化技术,为结晶单元提供高 PX 含量的 C_8 芳烃原料(PX 质量分数 80%~90%),通过结晶单元获得一部分高纯度 PX 产品,然后再将结晶单元的剩余结晶母液送入现有的吸附单元以获得剩余的 PX 产品,确保 PX 单程回收率可达到常规吸附分离工艺水平。

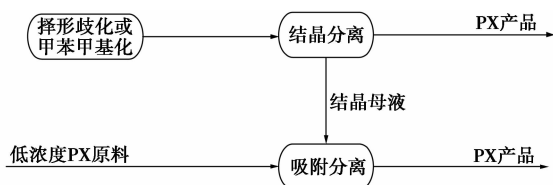


图 1 PX 结晶分离技术用于吸附分离装置扩能流程(方案一)

该扩能方案的特点是分别通过结晶分离工艺和吸附分离工艺生产 PX 产品,其中结晶分离工艺用来分离高浓度 PX 原料,而吸附分离工艺用来分离低浓度 PX 原料以及结晶分离工艺中的结晶母液。该方案中,结晶母液送入吸附单元进行进一步分离以回收其中的 PX,以保证 PX 总回收率,结晶过程全都在较温和的结晶温度下进行,不仅 PX 的产品纯度可以得到保障,而且也减少了结晶单元的能耗。

以 1 套 10 万 t/a 的吸附生产装置为例,若通过此方案新增 10 万 t/a 的 PX 产能,则只需要配套建设 1 套 100 万 t/a 规模的甲苯择形歧化装置及

10 万 t/a 的 PX 结晶装置。结晶原料取自甲苯塔塔底,不需要脱除 C_9+ 重组分,通过结晶单元可增产 10 万 t/a PX,结晶母液中 PX 浓度比现有吸附装置的进料 PX 浓度略高,经吸附装置回收 PX 后,现有的 PX 吸附装置还可增产 PX 约 1.1 万 t/a(以吸附回收率 97% 计)。

2.2 芳烃装置扩产改造方案二

该方案的工艺流程如图 2 所示,利用已有的吸附分离装置,为结晶单元提供高浓度 PX 原料(PX 质量分数 >90%),全部由结晶单元生产 PX 产品。由于吸附单元不需要生产 PX 产品,单台吸附塔能满足 PX 提浓要求,故现有吸附装置的 2 台吸附塔由串联操作可改为并联操作,其处理能力可实现翻番,通过新增 PX 结晶装置,便可以实现 PX 产能翻番。首先利用吸附单元对低浓度 PX 原料进行提浓,然后再送入结晶单元以获得高纯度 PX 产品;结晶单元的结晶母液再返回到吸附单元继续进行提浓。

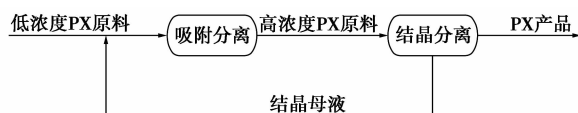


图 2 PX 结晶分离技术用于吸附分离装置扩能流程(方案二)

该方案的特点是只通过结晶分离工艺生产 PX 产品,由于结晶分离法具有产品纯度高的优点,因此该方案为 PX 质量的稳定控制提供了更大的弹性操作范围。与方案一相比,由于进料中 PX 浓度的进一步提高,因此可以在多个相对较高温度的结晶阶段获得 PX 产品,而且在相同的结晶温度下, PX 回收率更高,可以取消 -30°C 以下的低温结晶过程,这不仅降低了结晶单元的能耗,而且对设备材质的要求也大幅度降低,使投资减少。吸附单元只负责为结晶单元提供高浓度 PX 原料,不需要生产高纯度的 PX 产品,显著降低了吸附分离过程提纯区的要求,吸附分离工艺可以进行简化和优化。

以 1 套 10 万 t/a 的吸附生产装置为例,若通过此方案进行扩能改造,吸附塔经简单改造,通过新建 20 万 t/a 的 PX 结晶装置便可实现 PX 产能翻番,达到 20 万 t/a。由于结晶进料中 PX 浓度的进一步提高,因此结晶分离能耗会更低。

3 结语

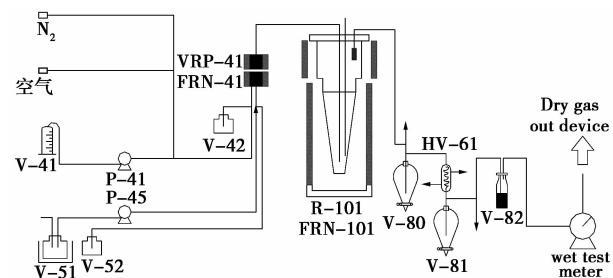
鉴于国内 PX 供不应求以及新建 PX 装置难以快速实施的现状,对现有 PX 生产装置进行扩能

(下转第 145 页)

1 实验

1.1 实验装置

采用固定流化床(fixed fluid bed, FFB)装置进行 DCC 实验,其工艺流程如图 1 所示。



V-41—水计量槽;V-42—储水槽;V-51—原料油计量槽;

P41—水泵;P-51—油泵;VRP-41—水蒸气盘管;

FRN-41—预热器;FRN-101—反应加热器;V-80—重油接收瓶;

V-81—轻油接收瓶;HV-61—冷却器;V-82—液化气吸收瓶

图 1 FFB 装置工艺流程示意图

1.2 原料

本实验所用油浆为镇海炼化公司提供,采用自行设计的油浆综合利用装置,油浆和溶剂经抽提温度 80℃,溶剂与油浆质量比 2:1,萃取分层所得的抽余油收率 20.58%,抽提油收率 79.42%。油浆、抽余油、抽提油及石蜡基重油基本性质见表 1。

由表 1 可知,催化裂化油浆闪点、残炭值高,且密度、动力黏度较大,芳香分含量高,化学反应速率较慢且容易生焦,不易裂解;其抽提分离所得的抽余油与油浆相比,密度、动力黏度、残炭值减小,芳烃组分质量分数减小至 30.35%,饱和组分有所增加,原料裂解性能有所提高,而油浆中的催化剂颗粒可以转移到芳烃组分中,省去昂贵的固体分离设备及苛

(上接第 143 页)

改造,已经成为当前解决 PX 供需矛盾的重要方法。PX 结晶分离技术由于其能耗低、投资省的特点,特别适合对现有 PX 吸附生产装置进行扩能改造。另外,装置扩能方式也十分灵活,结晶分离法工艺流程简单,无需使用吸附剂解析剂,全部采用成熟的定型设备,扩能幅度主要取决于增加的结晶器个数。

参考文献

- [1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology [M/OL]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001. [2008-02-18]. <http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk>.
- [2] BP Corporation North America Inc. Energy efficient process for pro-

表 1 油浆、抽余油、抽提油、重油性质

项目	油浆	抽余油	抽提油	重油	试验方法
密度(20℃)/ (g·cm ⁻³)	0.9978	0.9743	1.0614	0.8367	GB 261—1991
动力黏度(80℃)/ (mPa·s ⁻¹)	56.23	31.97	225.53	15.55	GB 11137—89
开口闪点/℃	268	218	279	207	GB 267—1988
凝点/℃	17	28	32	39	GB 510—1991
残炭/%	8.57	5.44	32.83	3.23	SH/T 0170—92
四组分质量分数/%					SH/T 0509—92
饱和分	36.85	58.52	8.68	66.14	
芳香分	58.83	30.35	84.37	17.52	
胶质+沥青质	4.32	11.13	6.95	16.34	

刻的分离操作条件;重油为大庆减压瓦斯油,是石蜡基质原油,其特点是密度较小、含蜡量较高,凝点高,含硫、含胶质量低,具有很好的 DCC 性能。抽余油 DCC 性能介于油浆和重油之间,抽提油富含芳烃组分,可考虑通过催化加氢制备环保芳烃油。

1.3 实验条件

FFB 装置实验条件如下:油预热器温度 440℃,保温控温 80℃,催化剂再生温度 650℃,雾化水速 6 g/min,汽提水速 12 g/min,反应压力为 2 MPa,反应温度、进油量、进油时间视具体情况而定。催化剂为 CIP-2 型,装填量 100 g。平衡剂与新鲜剂按质量比 2:1 配比,基本性质见表 2,测试标准为 GB/T 19587—2004。

表 2 催化剂基本性质

比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
147.9581	0.048327	3.45227

ducing high purity paraxylene; US, 6565653 [P]. 2003-05-20.

- [3] Standard Oil Company. Process for the recovery of paraxylene; US, 3177265 [P]. 1965-04-06.
- [4] Chevron Research Company. *p*-xylene process; US, 3467724 [P]. 1969-09-16.
- [5] Krupp Koppers GmbH. Process for making *p*-xylene with a purity of more than 99.8% by weight; US, 5055630 [P]. 1991-10-08.
- [6] Maruzen Sekiyu Kabushiki Kaish. A process and apparatus for manufacturing high purity *p*-xylene; GB, 949161 [P]. 1964-02-12.
- [7] Befs Prokem S A. Process for the purification of organic products by fractionated crystallization at a variable circulation rate; US, 6454853 [P]. 2002-09-24.
- [8] Technology G T C Corporation. Paraxylene production [R/OL]. Houston, Texas; GTC Technology Corporation, 2001. [2008-02-18]. [http://www.gtchouston.com/articles/Paraxylene Production.pdf](http://www.gtchouston.com/articles/Paraxylene%20Production.pdf). ■