

芳烃制苯技术的发展及经济性分析

程 财 (中国石化海南炼化化工有限公司, 海南 洋浦 578101)

摘 要: 随着化学工业的快速发展, 芳烃制苯技术已成为炼化行业中的重要组成部分。该技术主要用于从芳烃混合物中提取高纯度的苯, 广泛应用于塑料、合成纤维、橡胶以及医药等多个领域。近年来, 芳烃制苯技术取得了显著进展, 不仅在工艺效率上有了大幅提升, 还在经济性方面展现出了独特的优势。本文全面探讨了芳烃制苯技术的发展现状, 分析了各类芳烃制苯技术的原理、特点及工艺改进, 以及新兴的芳烃抽提、加氢脱烷基等技术, 评估了其经济效益和市场竞争能力。同时, 考虑了相关因素对芳烃制苯技术经济性的影响, 从整体上推进芳烃产业绿色高质量发展, 促进炼化企业的经济发展。

关键词: 芳烃; 制苯技术; 经济性分析

0 引言

芳烃作为重要的有机化工原料, 其中苯更是在众多化工生产过程中占据着核心地位。随着现代工业的不断发展, 对苯的需求持续增长, 芳烃制苯技术也因此成为化工领域的研究热点。在当今全球经济一体化的大背景下, 经济性成为芳烃制苯技术发展的关键考量因素之一。不仅要满足化工行业对苯日益增长的需求, 还需要确保生产过程在经济上具有可行性和竞争力。因此, 深入研究芳烃制苯技术的发展及其经济性分析具有重要的现实意义。这不仅有助于炼化企业优化生产流程、提高经济效益, 也为整个化工行业的可持续发展奠定坚实的基础。

1 芳烃制苯技术的发展现状

1.1 技术难点及挑战

①吸附分离技术。PX (对二甲苯) 与其他 C_8 芳烃的沸点非常接近, 最小沸点差不足 $1^{\circ}C$, 而 PX 产品的纯度要求却高达 99.7% 以上。这种极高的纯度要求使得常规分离方法根本无法满足需求。为此, 必须开发新的吸附分离技术和工艺, 以实现高纯度和高收率的目标。②高能耗问题。芳烃生产是一个高能耗的过程, 如何降低能耗一直是世界级难题。传统的芳烃生产装置往往因能耗过高而不具备竞争力。因此, 开发低能耗的新工艺成为了技术突破的重点。

1.2 技术突破及发展

2013 年我公司 60 万吨 / 年 PX 装置采用第一代芳烃成套自有知识产权技术, 一次投料试车成功, 产出 99.8% 高纯度 PX。与同类先进技术相比, 该装置具有更低的能耗、物耗和成本, 环保监测指标全面优于最新国家标准, 处于国际领先水平。2019 年我公司 100 万吨 / 年 PX 装置的第二代芳烃成套技术, 实现六大

核心技术创新, 综合技术指标领先世界同类装置。各项指标持续领跑全球, 打造出国产化芳烃技术新标杆。2022 年九江石化 89 万吨 / 年芳烃联合装置的第三代芳烃成套技术, 通过协同创新机制, 强化产学研用结合, 保质保量完成建设, 提前 22 天开车, 一次开车成功, 产出 PX 优等品。第三代技术在前两代基础上, 进一步降低了能耗, 提高了产品指标。通过几代人的努力, 已经成为世界上第三个掌握全套芳烃技术的国家, 显著提升了国内芳烃生产技术和国际竞争力。如今, 中国的芳烃年产能已达 4400 万吨, 如果全部用于生产衣服面料, 则相当于 7.3 亿亩耕地的棉花产量。这不仅解决了“粮棉争地”的矛盾, 也为国家守住了 18 亿亩耕地红线作出了重要贡献^[1]。

2 芳烃制苯技术原理及特点

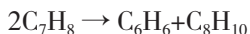
2.1 催化重整技术

催化重整技术能够促使馏分中烃类分子重新排列, 形成新的分子结构, 从而提升产品的实际使用性能和质量。通过改善产品质量, 催化重整技术使得炼油厂产品更好地契合市场需求, 进而提升经济效益。催化重整不仅生产高辛烷值的汽油组分, 还大量产氢, 具有重要的经济和环境价值。催化重整技术能够适应不同的原料, 优化反应条件, 可以灵活调整生产方案以满足多样化需求。同时, 催化重整技术也存在一定的不足, 砷、铅、铜、铁、镍、汞等元素会导致催化剂永久中毒, 硫、氮、氧等为非永久性毒物, 重整原料需要精制以避免催化剂中毒。在反应过程中, 催化剂会因积炭而失活, 需要通过烧焦再生, 但这会使催化剂中的卤素流失, 影响催化剂的长期稳定性。催化重整需要在高温高压下进行, 对设备要求高, 建设和运营成本较大。对原料组成有很高要求, 较轻和较重

的馏分都不能作为催化重整的原料,限制了原料的灵活性^[2]。

2.2 甲苯歧化与烷基转移技术

甲苯歧化反应是指两个甲苯分子在特定的催化剂作用下,一个分子中的甲基转移到另一个分子上,从而生成一个苯分子和一个二甲苯分子。其基本反应方程式如下:



甲苯歧化反应通常在高温(约400–500℃)、高压(约3–6MPa)条件下进行,并且需要氢气的存在来防止催化剂结焦。常用的催化剂有硅铝催化剂(如ZSM-5沸石)。此反应不仅涉及到甲苯分子之间的碳链重新分配,还包括了一些副反应,比如氢解反应等。

2.2.1 工艺流程

甲苯和重芳烃原料经过预热和混合,与氢气一同进入反应器。反应通常在多个反应器或反应区内进行,每个区填充不同的催化剂。例如,第一层催化剂主要用于多环芳烃的选择性加氢开环,将多环芳烃轻质化为单环芳烃;第二层催化剂用于单环芳烃间的烷基转移反应,最大化生产二甲苯。反应产物经过冷却和初步分离,送入分馏塔进行详细分离,得到苯、甲苯、二甲苯等目标产物。

2.2.2 技术特点

通常使用多种沸石催化剂,如ZSM-5、Beta、MOR等,这些催化剂具有不同的酸性和选择性,适合不同的反应任务。温度一般在300–500℃,压力在2.0–5.0MPa,重量空速1.0–4.0小时⁻¹,氢烃分子比为2.0–5.0。可以直接利用二甲苯塔底全组分重芳烃作为反应原料,去除原有的重芳烃塔分离单元,简化流程,降低能耗。通过双层或多层催化剂的设计,提高对目标产物(如二甲苯)的选择性,减少副反应的发生。

2.3 芳烃抽提技术

2.3.1 抽提方法与原理

抽提方法中的抽提蒸馏法利用溶剂对不同组分的相对挥发度影响来进行分离的技术。具体来说,在芳烃和非芳烃的混合物中加入特定的溶剂,这种溶剂会改变芳烃和非芳烃之间的相对挥发度,从而使它们得以分离。这种方法特别适用于处理高芳烃含量的原料,无需与其他组分混兑,提高了分离效率。另外,在抽提蒸馏过程中,通常使用复合溶剂来提高分离效果。

2.3.2 应用范围及效果

使用复合溶剂,芳烃的回收率得到了显著提升。助溶剂的加入大大降低了溶剂回收塔的操作苛刻度,

减少了溶剂热分解产生的有害杂质,提高了产品质量。改性剂的使用使芳烃产品呈中性,减少了后处理步骤,简化了生产工艺^[3]。此外,该技术不需要额外的水分离设备,节省了投资和能耗,并且避免了水对操作设备的腐蚀。优化操作条件,可以在较为温和的条件下实现高效的芳烃回收,降低了整体能耗。

2.4 加氢脱烷基技术

2.4.1 反应机制

加氢脱烷基反应是芳烃制苯的核心反应之一,特别是针对重质芳烃如C₉⁺重芳烃。这类反应通过去除芳烃侧链上的烷基将其转化为苯或其他轻质芳烃。反应通常在氢气环境下,在特定的催化剂作用下进行。其反应机制涉及到多个步骤,包括氢气的活化、芳烃分子的吸附、C–C键的断裂以及产物的脱附。在这些步骤中,催化剂提供了活性位点,使得氢气能够有效地添加到芳烃的侧链上,进而促使烷基侧链的断裂。

2.4.2 技术进展

近年来,加氢脱烷基技术在催化剂开发、反应工艺优化和工业应用等方面取得了显著进展。在新型催化剂的利用方面,如多级孔ZSM-5分子筛,这种催化剂结合了微孔和介孔的优点,提高了传质效率和反应选择性。通过合理设计孔道结构,可以更好地适应大分子反应物的扩散和反应,提高重质芳烃的转化率。负载型金属催化剂是通过优化金属颗粒的分散度和载体的相互作用,提高了催化剂的活性和稳定性。

3 芳烃制苯技术的工艺改进

3.1 新建联合制苯装置的改进

① C₇馏分预分割。新建联合制苯装置采用了C₇馏分预分割技术,通过预先分离C₇馏分,提高了后续工艺的效率 and 产品质量。这一技术的应用不仅降低了能耗,还显著提高了循环溶剂的寿命。

② 汽提蒸汽流程优化。对汽提蒸汽流程的优化,装置实现了更加高效的物料分离。优化后的流程减少了不必要的能源损耗,并提高了蒸汽利用率,从而降低了整体能耗。

③ 塔釜积液槽改进。塔釜积液槽的改进设计有效地解决了传统装置中常见的积液问题。改进后的积液槽确保了液体的顺畅流动,防止了堵塞现象的发生,进一步提高了装置的稳定性和可靠性。

④ 塔含水量控制。引入先进的塔含水量控制系统,使得操作人员能够实时监测并调节塔内的水分含量。这一措施不仅有助于维持系统的稳定运行,还大大延长了设备的使用寿命。

3.2 氢解甲基化 (HDM) 技术

氢解甲基化是一种在高温条件下进行的工业过程,用于将甲苯转化为苯。传统的 HDM 过程通常在约 500℃ 以上的高温下进行,而新开发的技术能够在较低温度 (125–250℃) 下实现这一转化。以下是关键材料与反应机制研究。

①关键材料。石墨负载氢化钾 (KH/C) 作为催化剂的关键组成部分, KH/C 在 HDM 过程中起到了至关重要的作用。它在低温下即可激活甲苯转化为苯的反应,显示出优异的催化性能。

②反应机制。在 HDM 反应中,形成了亚稳态中间体,这些中间体在特定条件下快速转化为最终产物,如苯。这一过程涉及到氢原子的转移和碳-碳键的重新排列。研究表明, HDM 反应可能遵循自由基链反应机制,其中氢自由基作为链传递物种参与反应。这解释了为何在较高氢气压力下,反应的选择性和转化率会有显著提高。

3.3 重芳烃轻质化

①脱烷基技术。重芳烃可以通过脱烷基技术转化为高附加值的轻质芳烃,如苯、甲苯和二甲苯。这一过程通常在催化剂作用下进行,通过加热或催化加氢脱除侧链烷基。

②具体工艺。HAD 工艺是由美国 HRI 公司和 ARCO 共同开发,采用多段加热无催化剂作用,反应温度高达 700℃–800℃,虽然收率高但氢耗大,限制了其经济效益。同时, Detol 工艺采用的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂,反应温度在 620℃–720℃ 之间,压力为 4.5MPa,产物主要为苯和 C_8 芳烃,显示出较好的转化率和选择性^[4]。

③烷基转移技术。烷基转移技术通过苯或甲苯在催化剂作用下与重芳烃反应生成二甲苯。例如, UOP 公司的 Tatoray 工艺采用丝光沸石催化剂,处理 C_9 芳烃和甲苯,反应条件温和,转化率高,选择性好。

4 芳烃制苯技术的经济性分析

4.1 成本分析

热加氢脱烷基技术因对设备要求高,设备投资较大;催化加氢脱烷基技术若要优化,需从催化剂或工艺方面进行改进,也涉及到一定的投资成本。另外,不同的技术路线原料成本有所差异,例如煤基芳烃技术在国际原油价格超过 60 美元/桶时具有成本优势,在油价超过 85 美元/桶时具有较好的盈利能力,但在国际油价持续中低位运行时,需强化技术攻关、降低生产成本。而运行成本上包括能耗、催化剂更换或再

生成成本等。如新建联合制苯装置通过采用 C_7 馏分预分割、汽提蒸汽流程优化等技术方案可以大幅度降低装置生产能耗;催化加氢脱烷基技术中催化剂性能差导致需频繁再生,增加了运行成本。

4.2 收益分析

苯是重要的化工原料,广泛应用于化工、医药等领域,具有较高的市场价值。随着下游需求扩张,行业整体盈利状况改善,国内纯苯消费整体维持高速增长态势,预计到 2025 年,我国纯苯产能将达到 1900 万 t/a 左右,年均增速将达 5.2%,这表明苯的市场前景较好,收益潜力大。不同技术路线的副产物不同,其价值也需考虑。例如热加氢脱烷基技术中干气、重组分副产物收率高,若能合理利用这些副产物,也可增加收益。

4.3 技术发展对经济性的影响

催化剂改进,如研制出性能更好的催化剂,可降低反应温度,减少副产物生成,提高苯的收率,从而提升技术经济性。通过优化工艺流程,降低能耗、物耗,提高生产效率,也能增强技术的经济性。

4.4 市场因素

在市场需求方面,苯作为重要的化工原料,广泛应用于合成塑料、橡胶、纤维等行业。随着这些下游行业的发展,对苯的需求不断增加。然而,市场价格受多种因素影响,包括供需关系、替代品的竞争等。从长远来看,芳烃制苯技术的经济性需要在满足市场需求的同时,平衡成本与收益。高效的芳烃制苯技术能够在市场竞争中占据优势,通过降低成本和提高产品质量来获取更大的利润空间。

5 结论

总体而言,芳烃制苯技术在不断发展,新型技术为提高产品质量和资源利用效率提供了可能,但在经济性方面需要综合考虑原料成本、工艺成本和市场效益等多方面因素,从而实现技术发展与经济可行性的平衡。

参考文献:

- [1] 孔德金.持续推进芳烃产业绿色高质量发展 [J]. 中国石化, 2024(10):47-49.
- [2] 周长安.芳烃联合装置低温热利用与优化 [J]. 石油石化绿色低碳, 2024(01):56-62.
- [3] 秦文戈,李明发.国产化芳烃联合装置能耗优化分析 [J]. 石油炼制与化工, 2022(12):86-90.
- [4] 张方方.大型芳烃联合装置在炼化一体化加工方案中的优化设计 [J]. 石油炼制与化工, 2021(03):99-104.