

C₈芳烃异构化 催化剂的开发及应用

乔映宾

(中国石化集团公司技术开发中心, 北京 100029)

[摘要] 文章介绍了SKI系列C₈芳烃异构化催化剂研究工作的进展。阐述了催化剂研制开发的创新思路以及该催化剂的优异性能。该催化剂采用丝光沸石固体酸取代常规的卤素酸, 因此操作过程中既可省去补氯和碱洗等繁杂过程, 又可避免设备腐蚀并改善了操作环境, 是一种环境友好的催化剂。该催化剂可使贫对二甲苯或贫对、邻二甲苯的混合C₈芳烃异构为接近热力学平衡的C₈芳烃, C₈芳烃的选择性大于97%, 使用寿命可达5年以上。并介绍了该催化剂在引进的七套C₈芳烃异构化工业装置上取代了进口催化剂, 将该科技成果转化为现实的生产力所取得的成绩。

[关键词] 异构化; 催化剂; 二甲苯

前言

C₈芳烃的四个异构体都是重要的化工原料, 其中对、邻二甲苯分别为聚酯和苯酐的基础原料, 需要量几乎占工业所需C₈芳烃总量的95%。而来自催化重整、裂解汽油、甲苯歧化及煤焦油的C₈芳烃, 是对、间、邻二甲苯和乙苯的混合物。其中对、邻二甲苯含量不超过50%, 通过分离方法抽出对、邻二甲苯后的C₈芳烃非平衡组成物料, 采用异构化方法能将间二甲苯等转化为含对、邻二甲苯的平衡混合物; 若采用贵金属催化剂的临氢异构化方法, 还能将乙苯转化为二甲苯。因此, 异构化是增产对、邻二甲苯的有效措施。

从70年代初至1990年, 我国引进的七套异构

化装置已陆续开工, 全国对、邻二甲苯产量约100余万t。

1974年接受国家计委下达的为引进装置研制C₈芳烃异构化催化剂的任务后, 我们研制开发成功金-1876、SKI-300、SKI-400、SKI-500及SKI-400-40型催化剂^[1]。上述催化剂已取代进口的几种异构化催化剂, 在上海石化总厂一、二期工程, 燕山石化公司化工一厂, 齐鲁石化公司烯烃厂, 扬子石化公司芳烃厂, 辽阳化纤公司化工一厂及天津石化公司等七套异构化装置上应用, 取得了满意的效果和较好的经济效益。

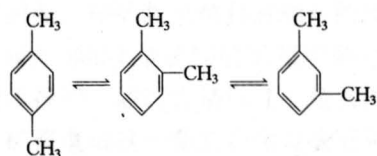
1 C₈芳烃异构化反应类型

1.1 主反应

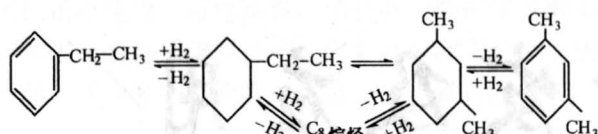
[收稿日期] 1999-06-28; **修回日期** 1999-07-26

[作者简介] 乔映宾(1940-), 男, 山西太谷县人, 中国石化集团公司技术开发中心教授级高级工程师

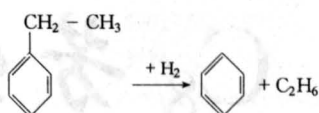
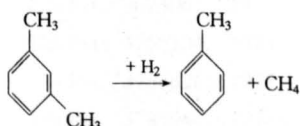
二甲苯异构化



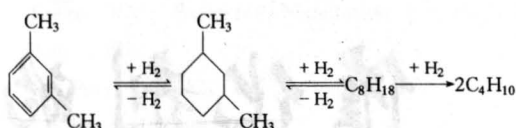
乙苯加氢异构化 (此反应系在贵金属催化剂临氢状态下进行)



临氢脱烷基

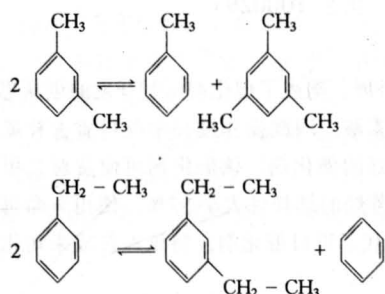


加氢开环裂解



1.2 副反应

歧化反应



2 我国引进 C₈ 芳烃异构化工业方法及其用剂情况

我国 70 年代到 80 年代陆续引进了日本东丽公司的 Isolent—II 法异构化装置一套、美国恩格哈德公司的 Octafining 法一套以及美国环球油品公司的 Isomar 法五套。共计七套 C₈ 芳烃异构化装置, 所用催化剂为 T-12, ED (开车时换成 0-750)、I-5、I-9 等五种催化剂。基本情况见表 1。

表 1 我国引进 C₈ 芳烃异构化工业方法及其用剂情况

Table 1 Imported processing methods for isomerization of C₈ aromatics and the applied status of catalysts

使用单位	方法 (所属公司)	用剂情况	换国产剂后年增效益 /万元·a ⁻¹
上海石化一期工程	Isolent—II 法 (日本东丽公司)	1977 年投产用 T-12 催化剂 1982 年换装国产金-1876 催化剂	400
辽阳化纤公司	Octafining 法 (美国恩格哈德公司)	1980 年投产引进设计催化剂为 ED, 开工换为 0-750, 1988 年换装 SKI-300	650
天津石化公司	Isomar 法 (美国环球油品公司)	1980 年投产用 I-5 催化剂, 1984 年换装 I-9, 1994 年换装 SKI-500	1000
燕山石化公司	Isomar 法 (美国环球油品公司)	1980 年投产用 I-5 催化剂, 1984 年换装 SKI-300	600
上海石化二期工程	Isomar 法 (美国环球油品公司)	1985 年投产用 I-5 催化剂, 1988 年换装 SKI-400	2000
扬子石化公司	Isomar 法 (美国环球油品公司)	1989 年首装 SKI-300, 1997 年换装 SKI-400-40	4000
齐鲁石化公司	Isomar 法 (美国环球油品公司)	1987 年首装 SKI-300, 1996 年换装 SKI-400	600

从表 1 可以看到, 80 年代这七套装置就陆续用国产的 SKI 系列 C₈ 芳烃异构化催化剂取代了进口剂。特别值得一提的是齐鲁和扬子两套引进装置

首次开工就采用了国产催化剂, 这充分显示了国产 SKI 系列 C₈ 芳烃异构化催化剂在与进口剂的激烈竞争中其质量、价格及服务等方面的优势。由于国

产 SKI 系列催化剂具有很好的活性、选择性和稳定性,特别是选择性明显优于进口催化剂,对二甲苯的产率高,因此采用 SKI 系列催化剂后给企业带来了显著的经济效益。

3 国产催化剂的研制思路

1974 年接受国家计委下达的为引进装置研究配套催化剂的任务。在为上海石化总厂研制金-1876 催化剂时,我们认真地分析研究了国外各种类型催化剂的利弊,确定了采用固体酸代替卤素,结晶沸石取代无定型硅-铝,作为我国异构化催化剂研究开发的方向。我们认为,这样研制成功的催化剂将适用于各种异构化方法,因此我们没有走仿制 I-5、ED 等催化剂的路线,而采用丝光沸石提供固体酸的技术路线,避免了研究工作走弯路。当初我们选定丝光沸石固体酸代替卤素酸性组元的研究路线,不搞仿制而走创新的路子,起点高,开发自己的专利技术^[2],使研究成果处于国际领先的地位,这是 SKI 系列 C₈ 芳烃异构化催化剂能够在较短的时间内取代进口剂,实现国产化的技术支撑和保证。后来国际上陆续出现了以固体酸取代卤素酸的新型催化剂,如 0-750 代替 ED, I-9 代替 I-5 催化剂,这些事实充分证明了我们当时的决策是正确的。

4 金-1876、SKI 系列 C₈ 芳烃异构化催化剂研制及工业应用

4.1 金-1876 催化剂的研制及工业应用

为使上海石化总厂一期工程引进的异构化装置所需催化剂立足于国内,要求研究工作的起点要高,速度要快,催化剂的原材料应尽量采用国内已有产品或科研成果。为此,对国内不同的丝光沸石产品和科研制品进行了二甲苯异构化性能的考察,试验结果表明,太原工学院的中试产品具有较好的活性和选择性。

在担体制备中,研究考察了不同晶型的氧化铝,对用于高铂小球重整催化剂的担体 η -Al₂O₃ 和加氢催化剂 3641 担体 γ -Al₂O₃ 进行了全面的考察和比选。试验证明,后者用于异构化活性高、选择性好。我们选定石油三厂 3641 催化剂所用的 γ -Al₂O₃ 制得的催化剂不仅有良好活性与选择性,其强度与粉

度亦能达到引进的 T-12 催化剂水平。解决了固体酸性组元和氧化铝担体两项技术课题。

金-1876 催化剂于 1982 年 9 月投入工业运转至今已十几年,

该剂与 T-12 的第一周期运转情况分别列入表 2 和表 3。

表 2 金-1876 与 T-12 剂第一周期运转情况对比

Table 2 The comparison of operative conditions between Jin-1876 and T-12 in the first period

催化剂型号	金-1876	T-12
装填量/kg	5620	6606.4
运转日期	1982-09-21~ 1984-03-13	1977-05-25~ 1979-02-18
累计运转时间/d	480	426
平均负荷/%	85.4	72.0
累计处理物料量/t	137127.3	102133.2
每 kg 催化剂 处理物料量/t	24.40	15.45
反应温度/℃	360~410	365~422.5
反应压力/MPa	0.80~1.35	0.80~1.75

表 3 金-1876 与 T-12 第一周期再生前后性能对比

Table 3 The comparison of performance between J-1876 and T-12 in the first period before and after regeneration

催化剂型号	金-1876		T-12	
	再生前	再生后	再生前	再生后
反应温度/℃	410	365	422.5	390
反应压力/MPa	1.35	0.80	1.75	1.15
乙苯转化率/%	29.24	34.96	20.89	19.31
PX 异构化率/%	19.03	20.45	19.86	20.82
PX 生成率/%	22.10	22.62	22.59	22.87

从表 2 和表 3 的数据可以清楚地看出:第一周期运转中金-1876 运转 480 d,而 T-12 只有 426 d,处理油量,金-1876 是 24.40 t/kg, T-12 只有 15.45 t/kg。每 kg 金-1876 催化剂处理油是 T12 的 1.58 倍。工业运转结果表明国产金-1876 催化剂的活性及稳定性均优于 T-12 催化剂。

4.2 SKI 系列催化剂的研制及工业应用

1983 年 4 月我们开展了新一代二甲苯临氢异构化催化剂的研制工作,目的是取代空速较高的卤素型 I-5 催化剂并解决该剂给设备带来的腐蚀和环境污染等问题。在金-1876 工业应用成功的基

基础上, 研究成功了合成丝光沸石的新方法, 避免了生产过程中造成的环境污染, 缩短了反应时间 (由原来的 90 h 减为 40 h), 大大缩短了生产周期。对催化剂制备工艺进行了改进, 采用了先成型后交换的方法, 改善了催化剂的性能, 提高了收率, 降低了生产成本。这些技术于 1993 年 6 月 6 日获得了中国发明专利^[1]。

研制成功的 SKI-300 型、SKI-400 型催化剂具有良好的活性和选择性, 且稳定性优异。由于采用丝光沸石作为酸性组元, 运转中不补氯、不碱洗, 从而解决了设备腐蚀和环境污染的问题。

经过近 6 a 的工作, 完成了 SKI-300 型和 SKI-400 型试验室研制、催化剂工业生产和工业应用。

在国内各兄弟单位大力支持和密切配合下, SKI-300 型催化剂于 1985 年 9 月、1987 年 11 月、

1988 年 5 月和 1990 年 3 月, 分别在燕山石化公司化工一厂、齐鲁石化公司烯烃厂、辽阳化纤公司化工一厂和扬子石化公司芳烃厂投入工业应用。SKI-400 型催化剂 1988 年 5 月在上海石化总厂芳烃厂投入工业运转。上述催化剂投产 4~8 a 后才进行第一次再生, 现仍在在使用。1994 年 9 月天津石化公司化工厂换装成新研制的 SKI-500 型异构化催化剂。

在国内引进的七套异构化装置上全部换装成国产金-1876、SKI-300 型、SKI-400 型 SKI-500 和 SKI-400-40 型异构化催化剂, 运转情况良好, 均取得了较好的经济效益。

SKI-300 型、SKI-400 型、SKI-500 型、SKI-400-40 催化剂与 0-750、I-9 催化剂小试运转对比见表 4。

表 4 SKI 系列催化剂与 0-750、I-5、I-9 的对比

Table 4 Comparison between SKI series catalysts and 0-750、I-5、I-9

催化剂 型号	工艺条件					评价结果				
	温度/℃	压力/MPa	空速/h ⁻¹	φ (氢油比)	运转时间/h	ω _x ¹⁾ /%	ω _{C₈A} ²⁾ /%	乙苯转 化率/%	C ₈ 烃 收率/%	对二甲苯 收率/%
SKI-300	390	0.90	3.3	1000/1	1013	22.45	19.26	23.67	96.79	86.35
SKI-400	388±2	0.95±0.05	3.3	1000/1	1000	22.00	19.52	30.39	97.42	88.95
SKI-500	383	0.75	4.0	1000/1	1000	23.23	20.55	15.41	97.81	90~92
I-9	385	0.80	3.3	1000/1	1006	22.18	19.62	39.20	96.16	84.28
0-750	410	1.20	3.3	1000/1	1000	22.82	20.20	36.27	96.39	85.73
I-5 设计值						21.10	18.00	39.00	96.37	

1) ω_x 为对二甲苯与二甲苯质量浓度比

2) ω_{C₈A} 为对二甲苯与碳 8 芳烃质量浓度比

从表 4 数据可以看出: SKI 系列催化剂活性与 0-750、I-5、I-9 催化剂相当, 且选择性比它们好, 因此, 使用 SKI 系列催化剂可降低原料消耗, 提高对二甲苯收率。

SKI 系列催化剂工业运转结果与 0-750、I-5、I-9 催化剂工业运转的对比见表 5~8。

从表 5~8 看: SKI 系列催化剂具有良好的活性, 稳定性、与国外同类型催化剂相比具有更为优良的选择性, 因此采用 SKI 系列催化剂后, 对二甲苯的总收率比用进口剂提高 2~4 个百分点, 为企业增加了经济效益。

5 结语

20 多年来, 我们研制的 SKI 系列 C₈ 芳烃异构

表 5 SKI-300 型催化剂与 I-5 对比 (扬子公司)

Table 5 The comparison of checking results between SKI-300 catalyst and I-5 catalyst (Yangzi)

催化剂	SKI-300	I-5
负荷 (实际处理量/设计量) / %	100	80
空速/h ⁻¹	3.1	2.43
氢油分子比	5~6	6
反应器入口压力/MPa	1.20	1.12
ω _x ¹⁾ /%	21.27	21.78
ω _{C₈A} ²⁾ /%	19.57	19.39
乙苯转化率/%	30.9	44.87
PX 产量与 C ₈ A 投入量之比/%	84.23	81.53

1) 见表 4 注

表 6 SKI-400 型催化剂与 I-5 比较 (上海石化)

Table 6 The comparison of checking results between SKI-300 and I-5 catalyst (Shanghai)

催化剂	SKI-400	I-5
总投料量/t	13880.6	14343.00
负荷(实际处理量/设计量)/%	84.55	87.27
空速/h ⁻¹	2.678	2.764
氢油分子比	5.01	6.18
反应器入口温度/℃	381~385	393~396
反应器入口压力/MPa	1.17~1.21	1.27~1.30
液收/%	99.63	98.83
ω_2^1 /%	21.74	19.33
乙苯转化率/%	16.01	16.94
PX 产量/t	12897.28	12800.8

1) 见表 4 注

表 7 SKI-300 型催化剂与 0-750 运转对比 (辽化)

Table 7 The comparison of catalyst performance between SKI-300 and 0-750 in industrial operation (Liaoyang)

催化剂	SKI-300	0-750
负荷(实际处理量/设计量)/%	100	100
PX 产量与 C ₈ A 投入量之比/%	79	75

* 辽化采用深冷结晶分离工艺, 分离效率比吸附分离低得多, 因此辽化的 PX 产量/C₈A 投入量比其他企业要低。

化催化剂, 性能达到了国际上同类催化剂的先进水平, 并在七套引进的二甲苯异构化装置上取代进口

表 8 SKI-500 型催化剂与 I-9 对比 (天津石化)

Table 8 The comparison of checking results between SKI-500 and I-9 catalyst (Tianjin)

催化剂	SKI-500	I-9
进料量/(m ³ ·h ⁻¹)	49	44.3
氢油分子比	3.44	5.0
反应器入口压力/MPa	0.90	0.90
反应器入口温度/℃	366	386
ω_2^1 /%	22.67	21.97
乙苯转化率/%	20.44	28.32
PX 产量与 C ₈ A 投入量之比/%	86.05	82.40

1) 见表 4 注

剂实现了国产化。

SKI 系列催化剂取得成功的技术关键是, 在年研究初期就确定了以固体酸代替卤素作为酸性组元的技术创新路线, 不走仿制的路子, 起点高、难度大, 开发了自己的专利技术, 研制成功的催化剂具有较强的竞争力。

参考文献

- [1] 乔映宾, 桂寿喜, 周立芝, 等. 含丝光沸石的贵金属负载型烷基芳烃异构化催化剂 [P]. 中国专利, ZE 89100145.X, 1992-11-11
- [2] 桂寿喜, 郝玉芝, 周立芝, 等. 贵金属负载型烷基芳烃异构化催化剂 [P]. 美国专利, USP 5, 759, 950. 1998-06-02

The Progress and Application of the SKI Series Catalysts for Isomerization of C₈ Aromatics

Qiao Yingbin

(SINOPEC - TECH, A6, Huixindong Street, Chaoyang District, Beijing 100029, China)

[Abstract] The innovative idea and excellent performance of the SKI series catalysts for isomerization of C₈ aromatics are elaborated. With the zeolite solid acid instead of halogen, not only the complicated chlorine supplement and the alkaline washing in the operation are eliminated but also the equipment corrosion is prevented and the operation environment is improved. As a result, the catalyst is environmental-friendly. The thermodynamic equilibrium can be approached for the isomerization of the mixed C₈ aromatics with poor para-xylene by the SKI Series catalysts. The selectivity for the C₈ aromatics is more than 97% and the catalyst life-span is more than 5 years. The achievement of the realistic productivity derived from the scientific and technological research was made through the substitution of the imported catalysts with the SKI series catalyst in the 7 imported commercial units

[Key words] isomerization; catalyst; xylene