

# Control Measures for High Mixed Xylene Bromide Index in Reforming Unit Are Discussed

Guohui Liu

Petrochina Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang, Liaoning, 111000, China

## Abstract

Catalytic reforming process is an essential link in the process of oil refining in petrochemical enterprises. The increasing harshness of the reformer leads to an increase in olefin content of the reformer oil. The mixed xylene bromide index exceeded the standard for a long time, which became the bottleneck of the plant. This paper briefly introduces the application effect of olefins removal process of modified clay, molecular sieve refining and liquid phase hydrogenation in this unit. After using liquid phase hydrogenation technology, the oil produced by reforming is reduced to 200mgBr/100g. The bromine index of mixed xylene was reduced to below 20mgBr/100g, which met the quality requirement of mixed xylene. After the application of liquid phase hydrogenation technology, the mixed xylene bromide index can meet the quality index requirements.

## Keywords

refactoring to generate oil; mixed xylene; liquid-phase hydrogenation; bromine index

## 浅谈重整装置混合二甲苯溴指数高的控制措施

刘国辉

中石油辽阳石化公司油化部, 中国·辽宁 辽阳 111000

## 摘要

石油化工企业在进行炼油的过程中, 催化重整过程是必不可少的环节。重整装置的苛刻度不断提高, 造成重整生成油的烯烃含量增加。混合二甲苯溴指数长期超标, 成为本装置的瓶颈问题。论文简单介绍了改性白土、分子筛精制、液相加氢等重整生成油脱烯烃工艺在本装置的应用效果。采用液相加氢技术后, 重整生成油降至200mgBr/100g以下; 混合二甲苯溴指数降至20mgBr/100g以下, 满足混合二甲苯质量要求。液相加氢技术应用后, 混合二甲苯溴指数能够满足质量指标要求。

## 关键词

重整生成油; 混合二甲苯; 液相加氢; 溴指数

## 1 引言

对二甲苯是重要的石化产品。混合二甲苯作为对二甲苯装置的原料, 混合二甲苯溴指数是关键的质量指标。进入对二甲苯吸附单元的二甲苯中的烯烃能占据吸附剂的孔隙, 对吸附剂有毒害作用。催化重整是生产混合二甲苯的重要装置。随着催化重整技术发展, 重整反应苛刻度不断提高, 重整生成油中的烯烃含量也相应增加。如何更有效地脱除产品中的烯烃, 成为亟待解决的技术难题。

因脱烯烃机理的不同, 重整生成油脱烯烃工艺分为催化加氢脱烯烃工艺和白土脱烯烃工艺、分子筛脱烯烃工艺<sup>[1]</sup>。催化加氢脱烯烃工艺中重整油中的烯烃在临氢条件下发生催化加氢反应生成饱和烷烃。白土脱烯烃工艺、分子筛脱烯烃工艺中重整油中的烯烃在精制剂表面酸性位的催化作用

下发生烷基化和聚合反应生成大分子物质, 这些大分子物质被精制剂的孔道吸附脱除。目前大多数催化重整装置仍然采用白土或分子筛工艺。但白土或分子筛预处理工艺存在精制深度低、产品质量不稳定、白土或分子筛失活快、更换频繁等问题, 大量废白土处置工作存在着严重的环境污染风险, 使企业面临巨大的环保压力<sup>[2]</sup>。

辽阳石化分公司 140 万吨/年重整装置于 2018 年 9 月投产。重整装置采用 UOP 超低压连续重整工艺技术及 R-334 催化剂, 反应器采用并列 2 台 +2 台叠置式。催化剂再生部分采用美国 UOP 公司最新的 Cyclemax III 工艺技术, 并采用 Chlorsorb 工艺技术回收再生放空气体中的氯。重整装置开工以来混合二甲苯溴指数长期超标。改性白土、分子筛精制、液相加氢等重整生成油脱烯烃工艺在本装置进行了应用, 取得了不同的效果, 体现出各自优缺点。

## 2 白土精制

白土脱除烯烃工艺原理是重整生成油的烯烃通过颗粒

【作者简介】刘国辉(1984-), 男, 中国辽宁辽阳人, 本科, 工程师, 从事催化重整研究。

白土的酸性活性中心发生吸附和烷基化反应,生成的聚合物被白土吸附而脱除。白土表面弱酸中心的总量和有效吸附表面积是影响白土活性发挥的重要因素。生成的大分子产物被白土吸附,随着运行时间的延长,白土孔道尤其是微孔孔道被堵塞,导致白土比表面积和孔体积大幅降低,同时表面酸中心数目明显减少,从而造成白土失活<sup>[3]</sup>。

重整装置原始设计为白土脱烯烃工艺脱除 C8<sup>+</sup> 馏分的烯烃,二甲苯白土罐装填颗粒白土。重整油分馏塔底油经重整油分馏塔底泵升压后进重整油分馏塔进料换热器管层与重整油分馏塔进料换热,再经白土塔进料换热器进入二甲苯白土罐,脱去进料中的羟基和烯烃,再经白土罐出料换热器进二甲苯塔。两个二甲苯白土罐可以并联或串联投用,以降低二甲苯产品烯烃含量。白土塔的操作温度为 150℃~200℃。白土具有吸附功能和催化功能。2018 年装置投用初期,混合二甲苯产品的溴指数一直超标。

2019 年初二甲苯白土罐将颗粒白土更换成改性白土,二甲苯产品溴指数仍超标。白土的催化活性是随温度的升高而增加的,因此提高温度可以延长白土的使用寿命。因偏离设计工况较多,二甲苯白土罐操作温度只能达到 170℃,达不到白土末期操作温度设计要求 200℃,影响白土使用寿命。为了改善白土罐操作温度低的现状,在白土罐前增加了一台蒸汽加热器。二甲苯白土罐进料加热器投用后,二甲苯白土罐白土使用寿命略微延长。

白土罐的频繁切换、工艺处理等工序耗费大量的人力和物力,增加了装置的运行成本和操作风险。为了解决频繁更换白土带来的环保隐患,降低操作风险和生产成本,提高产品质量,装置将精制剂由改性白土改为分子筛。

### 3 分子筛精制

分子筛与白土的脱烯烃机理相同。但相比白土,分子筛通过改性可以获得更多的表面酸性位和较多的孔道,且分子筛有较好的水热稳定性,可以在烧除积炭后仍保持较大的比表面积和较多的表面酸性位。分子筛脱烯烃工艺相比白土一般有更高的脱烯烃活性和较长的使用寿命,且失活后的分子筛可以再生。

分子筛精制剂可在现有装置直接替代白土使用,不需要对装置流程和操作条件进行调整<sup>[4]</sup>。实际应用中,为了避免重整油中的胶质堵塞分子筛精制剂的微孔,影响精制剂使用寿命,在分子筛精制剂前设置白土进行保护。但是目前分子筛精制剂单价较高,远高于活性白土。分子筛精制剂单程使用寿命 1~2 年。

重整装置 2022 年至 2023 年二甲苯白土罐改为白土与分子筛精制剂前后串联方式投用,工艺流程维持不变。白土塔的操作温度为 130℃~200℃。分子筛精制剂单程使用寿

命可达到 1 年。白土与分子筛精制剂前后串联方式使用效果优于改性白土。重整装置高负荷运行期间,混合二甲苯溴指数时常超标。重整生成油中烯烃含量较高,重整生成油中溴价达到了 4~5gBr/100g,分子筛精制剂难以达到理想的脱烯烃效果。为了从根源上解决了混合二甲苯溴指数长期超标的难题。装置选择增加重整生成油选择性加氢脱烯烃单元。

### 4 液相加氢技术

液相加氢技术可完全代替白土、分子筛精制剂等其他技术。液相加氢催化剂脱烯烃效果好,稳定性高,使用寿命长,可再生 2~3 次,没有固体废物处置的环保压力,催化剂装填量少。液相加氢催化剂为 Pt/Pd 贵金属催化剂,价格昂贵,一次性投资比较高。液相加氢技术可以在缓和工艺条件下脱除重整生成油的烯烃,使加氢后的重整生成油溴指数显著降低,能够满足下游芳烃抽提/吸附分离单元对进料质量要求。近些年新建重整装置多采用液相加氢工艺脱除重整生成油中的烯烃。

重整装置采用 HER 高效环保重整生成油加氢脱烯烃工艺、TORH-1 催化剂及专用设备脱除烯烃。HER 加氢工艺是中石化石油化工科学研究院有限公司开发的新型加氢工艺;TORH-1 催化剂由中石化石油化工科学研究院有限公司开发,南通金源催化剂有限公司生产,该剂具有良好的低温加氢活性,采用具有大比表面积和孔容、特殊孔道的氧化铝载体,具有积炭速率低、选择性高、活性稳定性好等特点。HER 加氢工艺没有复杂的氢气循环系统,设备简单;采用并联的 2 个管式反应器。陶瓷微孔分散盘特有结构设计,不但形成油气充分分散的流动场所,而且增加油气接触的比表面积,为脱烯烃反应提供均匀的稳态流体分布空间。利用高效专有氢油混合模块和上流式固定床液相加氢反应器技术组合,大幅提升了反应效率和选择性,在反应器入口进行高效油气混合,部分氢气迅速溶于原料油中,剩余的过剩氢被分散成微气泡悬浮于原料油中,反应物料自下向上流经催化剂床层,以平推流反应模式减小返混,反应效率提高,产品质量更稳定。

重整装置液相加氢项目 2023 年 6 月投用。脱烯烃反应器入口温度维持 135℃~145℃,脱烯烃反应器 A/B 出口溴指数均稳定控制在 50~150mgBr/100g;混合二甲苯溴指数 0~5mgBr/100g,混合二甲苯溴指数远低于指标要求。重整装置高负荷运行期间,混合二甲苯溴指数仍远低于指标要求,液相加氢催化剂能够达到理想的脱烯烃效果。铂钯催化剂的强催化活性对重整生成油馏分中的胶质物起到深度催化裂解作用,使得油品颜色由黄绿色转变至清澈透明状。

液相加氢单元运行数据见表 1,表 2。

表1 液相加氢单元运行参数

项目	单位	数值
脱烯烃反应器 A 入口压力	MPa	1.8~1.9
脱烯烃反应器 B 入口压力	MPa	1.8~1.9
脱烯烃反应器 A 压降	kPa	60~80
脱烯烃反应器 B 压降	kPa	30~50
重整氢压力	MPa	2.6~2.7
脱烯烃 A 补氢量	Nm <sup>3</sup> /h	560~760
脱烯烃 B 补氢量	Nm <sup>3</sup> /h	510~710
脱烯烃 A 入口温度	℃	135~145
脱烯烃 B 入口温度	℃	135~145

表2 液相加氢单元分析数据

项目	单位	数值
原料溴指数	mgBr/100g	4000~5000
A 出口溴指数	mgBr/100g	50~150
B 出口溴指数	mgBr/100g	50~150
二甲苯溴指数	mgBr/100g	0~5

## 5 结语

辽阳石化油化部重整装置先后采用了白土精制、分子

筛精制和液相加氢等重整油生成油脱烯烃工艺。白土价格低,但白土使用寿命短,不能再生,白土频繁更换,白土消耗量高。分子筛比白土使用寿命长、可再生,能在不变更装置条件下替代白土,但分子筛不能单独使用,需与白土配合使用,但分子筛价格昂贵。液相加氢工艺采用的贵金属催化剂使用寿命长,催化剂可再生,但装置设备、催化剂的一次性投资比较高。

重整生成油选择性加氢脱烯烃改造项目采用 HER 工艺、TORH-1 催化剂及专有设备的脱烯烃单元。没有废白土产生,企业面临的环保压力和废固处置的成本下降。液相加氢催化剂寿命长、催化剂可以再生、脱烯烃效果好,实现绿色低碳生产。辽阳石化油化部重整装置重整生成油中烯烃含量较高,液相加氢工艺能够完全替代现有的白土脱烯烃工艺技术,彻底解决了混合二甲苯溴指数长期超标的难题。

## 参考文献

- [1] 李泽壮,刘经纬,杨爱武.芳烃重整油脱烯烃工艺研究进展[J].石油石化绿色低碳,2017,2(2):8-10.
- [2] 藏高山,王涛.重整生成油脱烯烃TORH-1的开发及其应用[J].石油炼制与化工,2020,51(1):25-30.
- [3] 孙绪江,陈吉祥,张立群,等.芳烃精制颗粒白土失活分析及再生初探[J].化学工业与工程,2006,23(1):49-58.
- [4] 代培刚,吴瑛莹,王昕,等.新型芳烃脱烯烃分子筛催化剂的评价实验[J].石化技术与应用,2003,21(5):327-329.