

# 裂解 C<sub>5</sub> 加氢作乙烯原料的研究及经济分析

刘 剑<sup>1\*</sup>, 马立莉<sup>1</sup>, 朱丽娜<sup>1</sup>, 张志翔<sup>1</sup>, 苑慧敏<sup>1</sup>, 赵玉龙<sup>2</sup>

(1. 中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714;

2. 大庆石化公司化工一厂, 黑龙江 大庆 163714)

**摘要:**利用 HTC-200、DZG-10 催化剂, 以裂解 C<sub>5</sub> 为原料, 在小型固定床装置进行加氢实验。实验结果表明, 裂解 C<sub>5</sub> 经两段加氢后烯烃质量分数降至 0.05%, 经蒸汽裂解模拟评价, 双烯收率达到 45.44%。最后对加氢 C<sub>5</sub> 进行了经济分析, 就双烯收率而言, 1 t 加氢 C<sub>5</sub> 与 0.942 t 乙烯原料油相当, 表明加氢后的 C<sub>5</sub> 是较理想的乙烯原料。

**关键词:**裂解 C<sub>5</sub>; 二段加氢; 蒸汽裂解; 经济分析

**中图分类号:**TQ203.7

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)10-0226-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.047

## Research and economic analysis on hydrogenation of C<sub>5</sub> fractions from steam cracker as ethylene feedstock

LIU Jian<sup>1\*</sup>, MA Li-li<sup>1</sup>, ZHU Li-na<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-xiang<sup>1</sup>, YUAN Hui-min<sup>1</sup>, ZHAO Yu-long<sup>2</sup>

(1. PetroChina Daqing Petrochemical Research Institute, Daqing 163714, China;

2. No.1 Chemical Plant, PetroChina Daqing Petrochemical Company, Daqing 163714, China)

**Abstract:** Hydrogenation experiments for C<sub>5</sub> fractions from steam cracker are carried out in a small fixed-bed by using HTC-200 and DZG-10 catalysts. Experimental results show that the content of olefins in C<sub>5</sub> fractions drops to 0.05% after two stages of hydrogenation. The total yield of ethylene and propylene reaches 45.44% through simulation evaluation in steam cracking process. Finally, the economic analysis on the hydrogenated C<sub>5</sub> fractions is carried out. As far as the total yield of ethylene and propylene is concerned, 1 ton of hydrogenated C<sub>5</sub> is equivalent to 0.942 tons of feedstock oil, indicating that hydrogenated C<sub>5</sub> fractions is an ideal feedstock for ethylene.

**Key words:** C<sub>5</sub> fractions from steam cracker; two-stage hydrogenation; steam cracking; economic analysis

乙烯工业是石油化工发展的龙头, 乙烯产能和产量标志着一个国家和地区的石油化工发展水平<sup>[1]</sup>。据报道, 2018 年全球乙烯需求已达 1.64 亿 t/a, 连续 5 年保持增长态势, 乙烯需求旺盛。2018 年我国乙烯产能达 2 505 万 t/a, 占全球乙烯产能的 14%, 成为仅次于美国的第二大乙烯生产国<sup>[2]</sup>。随着乙烯产能的增加, 乙烯原料短缺的问题逐渐显现出来, 因此, 拓展和开发新乙烯原料的工作已刻不容缓。为了进一步拓宽乙烯原料, 增加乙烯产量, 乙烯原料向多样化、重质化方向发展<sup>[3-4]</sup>。

裂解 C<sub>5</sub> 是石油烃类裂解制乙烯的重要副产物, 产量占乙烯生产能力的 10%~20%, 近年来, 随着我国乙烯生产规模的扩大, 裂解 C<sub>5</sub> 资源的有效利用逐渐受到重视<sup>[5-6]</sup>。我国裂解 C<sub>5</sub> 分离能力有限, 大多数作为燃料油或者直接烧掉, 综合利用率较低。其实裂解 C<sub>5</sub> 中富含多种低碳链烷烃和低碳链烯烃, 是

非常优质的潜在乙烯原料。由于裂解 C<sub>5</sub> 烯烃含量较高, 直接用作乙烯原料目的产物收率较低, 芳烃收率较高, 同时裂解炉管结焦严重, 影响裂解炉的运行周期。因此, 本文中拟采用两段加氢的方式, 对裂解 C<sub>5</sub> 进行加氢处理, 使裂解 C<sub>5</sub> 中的烯烃充分饱和, 从而获得优质的乙烯原料。裂解 C<sub>5</sub> 加氢作乙烯原料, 既充分利用 C<sub>5</sub> 资源, 缓解乙烯原料短缺的情况, 又降低乙烯生产成本, 获得高附加值产品, 增加了企业的经济效益。

## 1 实验

### 1.1 实验原料及性质

实验采用某石化公司乙烯厂的裂解 C<sub>5</sub> 为原料, 组成见表 1; 氢气为某石化公司的工业氢气, 组成见表 2。由表 1 可以看出, 裂解 C<sub>5</sub> 馏分的主要成分为 C<sub>5</sub>, 同时含有少量的 C<sub>3</sub> 和一定量的 C<sub>4</sub>、C<sub>6</sub>。

收稿日期: 2019-12-09; 修回日期: 2020-07-27

作者简介: 刘剑(1975-), 男, 硕士, 工程师, 从事化工科研开发工作, 通讯联系人, 0459-6411552, liujian459@petrochina.com.cn。

表 1 裂解 C<sub>5</sub> 组成 %

项目	质量分数	项目	质量分数
C <sub>3</sub>	0.31	C <sub>4</sub>	
C <sub>5</sub>		烷烃	0.40
烷烃	27.83	单烯烃	2.99
单烯烃	18.11	双烯烃	3.08
双烯烃	5.12	总 C <sub>4</sub>	7.94
双环戊二烯 <sup>①</sup>	1.10	C <sub>6</sub>	
环戊二烯	2.85	烷烃	2.75
戊二烯	4.09	单烯烃	0.33
异戊二烯	28.62	双烯烃	0.95
总 C <sub>5</sub>	87.72	总 C <sub>6</sub>	4.03
氢含量	13.90	不饱和烃	67.24
平均分子量	69.25		

注:①双环戊二烯计入 C<sub>5</sub> 中。

表 2 评价用氢气的组成 %

组成	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
体积分数	97.36	2.64	<0.01

## 1.2 催化剂

评价所用加氢催化剂为 HTC-200 和 DZG-10。催化剂装填量 100 mL,不用粉碎,直接装填,催化剂床层上下用惰性氧化铝球填充,催化剂体积为 100 mL,催化剂部分性质见表 3。

表 3 加氢催化剂的部分性质

性质参数	HTC-200	DZG-10
外观	三叶草条形	齿球形
载体	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni 质量分数/%	≥11%	2.1
堆密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	≥0.76	0.75~0.9
比表面积/(m <sup>2</sup> ·mL <sup>-1</sup> )	≥95	≥130

## 1.3 实验装置及实验方法

### 1.3.1 200 mL 小型微反固定床加氢装置

裂解 C<sub>5</sub> 原料首先在 200 mL 小型微反固定床评价装置上进行加氢实验,然后加氢产物在蒸汽裂解模拟实验装置上进行裂解模拟评价实验。其中小型微反固定床评价装置的反应管为不锈钢管,内径 25 mm,外径 40 mm,长度 400 mm,反应器的催化剂装填量为 100 mL,催化剂粒度 2.0~2.5 mm。一段入口温度为 50℃左右,反应压力为 2.5 MPa,氢油体积比为 300,液时空速为 2.0 h<sup>-1</sup>。二段入口温度

250℃左右,反应压力 2.5 MPa,液时空速 2.0 h<sup>-1</sup>,氢油体积比 500。反应器加热炉为三段恒温控制,压力采用背压阀调节,尾气流量采用湿式流量计计量。流程简图见图 1。

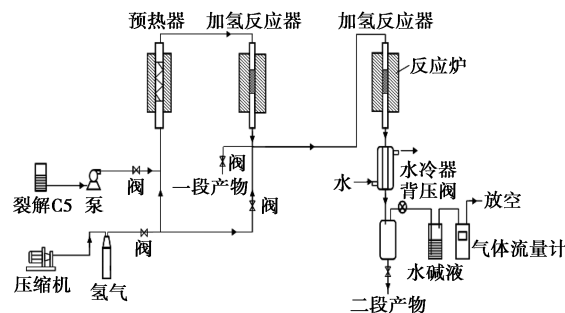


图 1 装置流程简图

实验前先用 N<sub>2</sub> 吹扫加氢评价装置,然后对催化剂进行硫化。硫化剂为二甲基二硫醚,硫化采用程序升温步骤。裂解 C<sub>5</sub> 原料通过高压计量泵打入反应器中,同时通入高压氢气,裂解 C<sub>5</sub> 和氢气经过预热和预混后进入一段加氢反应器中发生反应。加氢反应得到的液体一部分进入储罐中作一段加氢产品;另一部分与氢气混合预热后,进入二段加氢反应器进行二段加氢反应,反应后产品经冷凝器进入气液分离罐中分离,罐顶气相经计量后排入放空管线,罐底得到的液相即为二段加氢产品。

### 1.3.2 小型蒸汽裂解模拟实验装置

为了验证裂解 C<sub>5</sub> 的加氢效果,在 MN-II 型蒸汽裂解模拟实验装置上进行裂解性能评价。蒸汽裂解模拟装置流程示意图见图 2。加氢 C<sub>5</sub> 产物和去离子水经计量后进入裂解炉进行高温蒸汽裂解反应,裂解产物高温裂解气依次经过急冷、水冷、冰冷三级冷却,旋风分离出液相烃类产物和水,气相烃类产物经缓冲、增湿后,进行气相色谱分析;裂解液相产物经油水分离后称重计量,实验数据用本装置自带的专用软件进行计算和处理。

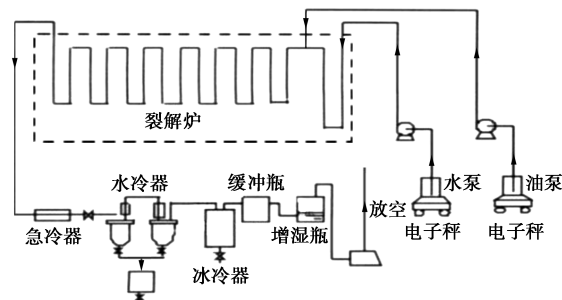


图 2 蒸汽裂解模拟评价实验装置

## 1.4 分析方法

原料及加氢后产物分析见表 4。

表 4 分析方法

分析项目	分析方法
裂解 C <sub>5</sub> 、加氢产物	HP-6890 气相色谱仪, PONA 柱, 前进样口 250℃, 后检测器 FID250℃, 分流比 100:1
裂解气(气相)	HP-6890 气相色谱仪 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl: 7.2 mL/min (恒流方式); 毛细柱 PLOT-Q 柱: 6.8 mL/min (恒流方式), 升温速率 10℃/min
裂解气(液相)	SP-2100 液相色谱仪 SP-2100 液相色谱

## 2 结果与讨论

### 2.1 加氢产物的组成

进行 500 h 稳定性评价实验, 一、二段加氢产物的组成如表 5、表 6 所示, 从表 5 可以看出, 一段加氢产物中不饱和烃质量分数为 52.82%, 烯烃含量仍然很高, 不适合作为乙烯原料, 还需要进行二段加氢烯烃饱和处理。

表 5 一段加氢产物的组成 %

项目	质量分数	项目	质量分数
C <sub>4</sub>		C <sub>3</sub>	0.12
烷烃	1.05	C <sub>6</sub>	
单烯烃	4.43	烷烃	3.25
总 C <sub>4</sub>	5.48	单烯烃	0.93
C <sub>5</sub>		苯	0.77
烷烃	39.81	总 C <sub>6</sub>	4.95
单烯烃	43.56	其余	2.18
双烯烃	3.9	不饱和烃	52.82
总 C <sub>5</sub>	87.27		

从表 6 可以看出, 二段加氢后裂解 C<sub>5</sub>, 正戊烷、

表 6 二段加氢产物的组成 %

项目	质量分数	项目	质量分数
C <sub>3</sub>	0.05	单烯烃	0.01
C <sub>4</sub>		双烯烃	0.02
正丁烷	3.72	总 C <sub>5</sub>	85.96
异丁烷	0.24	C <sub>6</sub>	
单烯烃	0.01	烷烃	4.98
总 C <sub>4</sub>	3.97	单烯烃	0.01
C <sub>5</sub>		苯	0.85
正戊烷	35.04	总 C <sub>6</sub>	5.84
异戊烷	42.76	其余	4.18
环戊烷	8.13	不饱和烃	0.05

正戊烷质量分数分别为 35.04%、42.76%, 环戊烷质量分数为 8.13%, 不饱和烃降至 0.05%, 从族组成初步判断适合替代部分石脑油作乙烯原料。

### 2.2 加氢后裂解 C<sub>5</sub> 裂解性能考察

对加氢后 C<sub>5</sub> 裂解性能进行蒸汽裂解模拟评价, 裂解原料采自加氢实验装置一段加氢产物罐和二段加氢产物罐, 模拟 USC-192U 型裂解炉, 实验条件为裂解温度 840、850、860℃, 质量稀释比 0.5, 停留时间 0.18 s, 考察加氢后 C<sub>5</sub> 的蒸汽裂解性能, 主要产物分布见表 7。

表 7 裂解 C<sub>5</sub> 的目的裂解产物收率 %

组分	C <sub>5</sub> 原料			一段加氢原料			二段加氢原料		
	840℃	850℃	860℃	840℃	850℃	860℃	840℃	850℃	860℃
乙烯	19.71	19.80	20.01	21.10	22.00	23.08	29.74	30.69	32.00
丙烯	7.25	7.28	6.20	9.92	8.96	7.83	15.70	13.47	12.42
双烯	26.96	27.08	26.21	31.02	30.96	30.91	45.44	44.16	44.42

注: 双烯为乙烯+丙烯二者质量分数之和。

通过表 7 可以看出, 裂解 C<sub>5</sub> 原料由于烯烃含量较高, 目的产物双烯收率不高, 最高仅为 27.08%, 因此不适宜作为乙烯原料; 通过一段加氢后, 由于不饱和烃质量分数高达 52.82%, 双烯收率最高仅为 31.02%, 因此也不适宜作乙烯原料。通过二段加氢后, 不饱和烃质量分数降至 0.05%, 二烯烃质量分数降至 0.02%, 烷烃质量分数高达 70% 以上, 因此加氢 C<sub>5</sub> 是较好的乙烯原料。但由于异构烷烃质量分数较高, 达到 40% 以上, 故裂解产物丙烯收率较高。经蒸汽裂解模拟评价实验显示双烯收率最高为 45.44%。因此在乙烯原料紧缺的情况下, 可以通过加氢饱和手段, 利用这部分裂解 C<sub>5</sub> 资源来缓解乙烯原料紧缺的状况。

### 2.3 裂解 C<sub>5</sub> 加氢作乙烯原料的经济分析

直链烷烃蒸汽裂解时, 乙烯收率最高, 是裂解的理想乙烯原料; 异构烷烃蒸汽裂解时, 丙烯收率较高; 环烷烃蒸汽裂解时, 乙烯、丙烯收率相对较低; 芳烃组分由于芳环的热稳定很高, 容易发生缩合反应结焦生碳, 因此不是理想的乙烯原料。从加氢后的裂解 C<sub>5</sub> 组成和加氢前相比较, 二段加氢 C<sub>5</sub> 烷烃质量分数高达 70% 以上, 是较理想的乙烯原料。根据北京石油化工科学院关于轻质乙烯原料的研究结果<sup>[7]</sup>, 下面对裂解 C<sub>5</sub> 主要产物收率、产量计算进行简要的经济分析, 结果见表 8。

表8 加氢 C<sub>5</sub> 蒸汽裂解理论产乙烯丙烯的产量

项目	C <sub>5</sub> 组成/ %	乙烯 收率/ %	丙烯 收率/ %	可产 乙烯/ (kg·t <sup>-1</sup> )	可产 丙烯/ (kg·t <sup>-1</sup> )	乙丙烯 之和/ (kg·t <sup>-1</sup> )
正丁烷	3.72	42.40	14.60	15.69	5.43	21.13
正戊烷	35.04	46.00	23.90	161.18	83.75	244.93
异戊烷	42.76	13.60	20.30	58.15	86.80	144.96
环戊烷	8.13	31.60	15.60	25.69	12.68	38.37
合计	89.65	33.26 <sup>①</sup>	14.46 <sup>①</sup>	260.73	188.66	449.39

注:①工业装置乙烯和丙烯双烯收率为47.72%。

从表8可以看出,1 t加氢 C<sub>5</sub> 裂解后,理论上可产乙烯260.73 kg,丙烯188.66 kg,乙烯+丙烯双烯收率可达44.939%。相比于工业装置裂解,加氢 C<sub>5</sub> 蒸汽裂解乙烯收率较低,丙烯收率较高,这是因为加氢 C<sub>5</sub> 中异构烷烃含量高于正构烷烃。裂解 C<sub>5</sub> 双烯收率低于工业装置双烯收率,低2.78%。因此,就乙烯、丙烯双烯的总收率而言,1 t加氢 C<sub>5</sub> 与(44.939/47.72=)0.942 t乙烯原料油相当。

### 3 小结

(1)随着乙烯产能的增加,乙烯原料短缺的问题逐渐显现出来,因此开发裂解 C<sub>5</sub> 加氢作乙烯原料,既可以提高 C<sub>5</sub> 资源的利用率,又可将低值产品转化为高附加值产品,有利于提高企业的经济效益。

(2)C<sub>5</sub> 原料经过两段加氢处理后,烯烃大多数

饱和,烷烃质量分数达到70%以上,从组分组成上看是较好的乙烯原料,经蒸汽裂解模拟评价来看,双烯收率最高可达45.44%。因此,当在乙烯原料紧缺的情况下,可以通过加氢处理手段来利用这部分裂解 C<sub>5</sub> 原料,从而缓解乙烯原料紧缺的现状。

(3)经过对加氢裂解 C<sub>5</sub> 作乙烯原料的经济评价表明,就乙烯、丙烯双烯的总收率而言,1 t加氢 C<sub>5</sub> 与0.942 t乙烯原料油相当,因此要利用好宝贵的 C<sub>5</sub> 资源。

(4)当裂解 C<sub>5</sub> 经过加氢处理后返回裂解炉作乙烯原料时,是单独裂解或掺入石脑油或轻柴油中进行混合裂解,还需要进一步进行深入研究。

### 参考文献

- [1] 胡杰,王松汉. 乙烯工艺与原料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017:4-8.
- [2] 袁晴棠. 石化工业发展概况与展望[J]. 当代石油石化, 2019, 27(7):1-12.
- [3] 周鑫. 国内外乙烯产业发展趋势研判[J]. 当代石油石化, 2019, 27(8):22-29.
- [4] 赵文明. 对我国乙烯原料路线多元化发展现状及趋势探讨[J]. 化学工业, 2018, 36(2):1-13.
- [5] 张利粉,王俊荣. 裂解 C<sub>5</sub> 馏分开发应用研究[J]. 石油化工应用, 2008, 27(4):16-18.
- [6] 刘明辉,翁惠新,曾佑富. 裂解 C<sub>5</sub> 馏分的利用综述[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(3):168-171.
- [7] 卢成敏,俞翊棠. 浅谈我国乙烯原料[J]. 乙烯工业, 1996, 8(1):8-16. ■

## 朗盛计划扩大消毒剂主要活性成分 Oxone<sup>®</sup> 单过硫酸氢钾复合盐的产能

由于消毒剂产品持续保持强劲市场需求,朗盛计划投资数千万欧元,将其美国孟菲的生产基地 Oxone<sup>®</sup> 单过硫酸氢钾复合盐的生产能力扩大50%左右。

Oxone<sup>®</sup> 单过硫酸氢钾复合盐是朗盛旗下 Virkon<sup>®</sup> 和 Rely+On<sup>®</sup> 等多款消毒产品的主要活性成分。近几个月来,受到非洲猪瘟以及新冠肺炎大流行的影响,全球各地对消毒剂产品的市场需求显著增加。朗盛还将 Oxone<sup>®</sup> 作为一种强力氧化剂产品销售,广泛应用于许多其他领域。

朗盛以 Virkon<sup>®</sup> 为主要品牌开发并销售农用消毒产品,这些产品有助于遏制非洲猪瘟或禽流感等疾病的传播,并对减少畜牧业抗生素的使用作出可持续贡献。

朗盛还有用于人类健康领域的消毒剂产品,如 Rely+On<sup>®</sup> Virkon<sup>®</sup> 产品广泛应用于医院、实验室、公共机构和医疗设备。实验证实该产品能在60秒内完全杀灭 SARS

-CoV-2 冠状病毒。

Oxone<sup>®</sup> 的应用领域十分广泛。该产品还可用于游泳池水净化,从而减少含氯消毒剂使用量;在电子工业中,该产品可用于印刷电路板生产过程中的表面处理;在造纸行业,该产品可用于含有湿强树脂的纸制品的再加工;此外, Oxone<sup>®</sup> 还是假牙清洁剂的主要成分。这些行业的需求正在逐渐增长,尤其是在法规要求愈发严苛、客户愈发偏爱无氯氧化解决方案的情况下。

朗盛集团管理董事会主席常牧天表示:“消毒产品是朗盛高利润率的消费者保护业务板块的重要增长动力。我们预计,即使在新冠肺炎大流行结束之后,消毒产品仍将持续保持强劲市场需求。”朗盛集团材料保护业务部负责人 Michael Schäfer 补充道:“目前,水处理以及电子和造纸行业对 Oxone<sup>®</sup> 的需求也在不断增长。我们希望通过扩大生产能力来满足市场需求。”(余婷)