

# 混合 C<sub>4</sub> 作乙烯原料的研究及 经济性分析

潘宇<sup>1\*</sup>, 侯建峰<sup>1</sup>, 李晓鹏<sup>2</sup>, 刘学龙<sup>1</sup>, 韩小平<sup>1</sup>

(1. 中国石油吉林石化公司研究院, 吉林 吉林 132021;

2. 中国石油吉林石化公司染料厂, 吉林 吉林 132021)

**摘要:**以混合 C<sub>4</sub> 作乙烯裂解原料, 通过 GK-VI 型蒸汽裂解炉分别进行了 4 个不同稀释比(水和物料的质量比)及裂解温度评价试验, 并进行未加氢混合 C<sub>4</sub> 与加氢混合 C<sub>4</sub> 裂解性能对比评价实验。结果表明, 在裂解温度为 838℃、反应压力为 0.085 MPa、稀释比为 0.55 的条件下, 加氢混合 C<sub>4</sub> 三烯收率大于 50%, 并且经济效益达到最大, 为最佳裂解条件。加氢混合 C<sub>4</sub> 可以作为原料蒸汽裂解制烯烃的有效补充。

**关键词:** C<sub>4</sub>; 乙烯; 裂解

**中图分类号:** TE624.432

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)02-0219-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.041

## Study and economic analysis on using mixed C<sub>4</sub> fractions as ethylene feedstocks

PAN Yu<sup>1\*</sup>, HOU Jian-feng<sup>1</sup>, LI Xiao-peng<sup>2</sup>, LIU Xue-long<sup>1</sup>, HAN Xiao-ping<sup>1</sup>

(1. Research Institute of PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China;

2. Dyestuff Factory of PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China)

**Abstract:** Using mixed C<sub>4</sub> fractions as cracking feedstocks for ethylene, the evaluation tests for four different dilution ratios (mass ratio of water to feedstock) and cracking temperature are carried out in GK-VI steam cracker, and the evaluation tests for comparing the cracking performances of un-hydrogenated mixed C<sub>4</sub> and hydrogenated mixed C<sub>4</sub> are also performed. The results show that the yield of alkenes (ethylene, propylene and butadiene) from hydrogenated mixed C<sub>4</sub> exceeds 50% under the conditions that the cracking temperature is 838℃, the reaction pressure is 0.085 MPa and the dilution ratio is 0.55. The economic benefit reaches the largest, identifying those are the best cracking conditions. It is verified that hydrogenated mixed C<sub>4</sub> can be used as an effective feedstock supplement for steam cracking to alkenes.

**Key words:** C<sub>4</sub> fractions; ethylene; cracking

乙烯装置作为世界上石油化工行业的龙头, 主要的乙烯产品产能可以显示一个国家和地区的石油化工发展水平<sup>[1-2]</sup>。乙烯工业下游产品及衍生物种类繁多, 如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯以及芳烃等产品, 对国家经济和人民生活起着重要作用。作为龙头产品的乙烯, 裂解原料成本占乙烯总成本的 80%~90%, 因此裂解原料成本高低, 对石化企业竞争力的强弱起决定性作用。因此, 可以通过优化乙烯原料种类, 提高主要裂解产物裂解收率, 进而实现降低石化产品的成本和实现收益最大化的目的。

优化乙烯原料可以通过原料来源、裂解性能、装置投资、关联副产品的综合利用以及收益率等方面进行。根据这些原则, 目前, 乙烯裂解原料的发展趋势是多样化、轻质化、优质化<sup>[3]</sup>。混合 C<sub>4</sub> 为乙烯裂解过程中副产物之一, 富含多种低碳烃, 是非常好的

潜在乙烯原料<sup>[4-6]</sup>。经过加氢后的碳四, 将其中少量的二烯烃除去, 有效防止了混合 C<sub>4</sub> 在裂解过程中由于烯烃不饱和键的存在而发生结焦<sup>[7]</sup>。本实验研究考察了加氢后的混合 C<sub>4</sub> 作为乙烯裂解原料时, 不同裂解条件的裂解产物收率, 并进行了混合 C<sub>4</sub> 作为乙烯裂解原料与其他几种裂解原料经济效益做对比。用混合 C<sub>4</sub> 加氢后作为乙烯裂解原料能有效缓解原料短缺的难题, 降低乙烯生产成本, 提高乙烯副产物的附加值。

## 1 实验

### 1.1 原料及性质

采用经过 MTBE 醚化的炼油厂混合 C<sub>4</sub> 产品为乙烯裂解原料, 通过选择性加氢处理后得到的产品组成见表 1。

收稿日期: 2022-03-07; 修回日期: 2022-12-06

作者简介: 潘宇(1992-), 男, 硕士, 工程师, 从事乙烯裂解评价及有机合成方面研究, 通讯联系人, jh\_panyu@petrochina.com.cn。

表 1 原料组成

组分	质量分数/%	组分	质量分数/%
甲烷	0.001	正丁烯	7.888
乙烷	0.000	异丁烯	20.772
乙烯	0.000	顺丁烯	1.585
丙烷	0.110	异戊烷	0.259
环丙烷	0.008	正戊烷	0.002
丙烯	0.016	1,3-丁二烯	0.045
异丁烷	9.462	丙炔	0.107
正丁烷	54.651	环戊烯	0.340
丙二烯	0.008	正戊烯	0.069
乙炔	0.045	异戊二烯	0.060
反丁烯	4.571	氢气	0.000

由表 1 可以看出,混合 C<sub>4</sub> 物料的主要成分为正丁烷、异丁烷、反丁烯、正丁烯、异丁烯、顺丁烯等,混合 C<sub>4</sub> 烯烃质量分数约占 35%,烷烃质量分数约占 63%,同时含有少量 C<sub>3</sub>。直链烷烃含量较高适合作为乙烯原料。

## 1.2 实验装置及实验方法

裂解评价试验装置采用北京拓川公司制造的实验室蒸汽热裂解装置,该装置主要由计量系统、水和油的进料系统、裂解加热系统、裂解炉反应系统、产物急冷系统、产物深冷系统以及产物分析系统等,试验装置如图 1 所示。

混合 C<sub>4</sub> 加氢产品和去离子水分别装入 2 个原料罐,通过离心泵和柱塞泵经过计量,注入裂解炉,经过高温裂解的气体,经过急冷、水冷和深冷三级冷却,将液态烃类化合物和水冷却,气体进行放空处理。裂解气经过气液分离后,在取样口取样,通过气

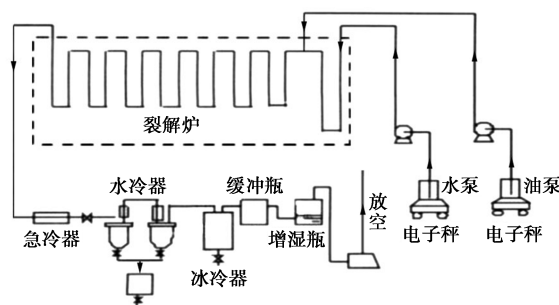


图 1 蒸汽裂解模拟评价试验装置

相色谱仪分析,裂解的液相通过水油分离后进行称重计量。

## 1.3 分析方法

混合 C<sub>4</sub> 加氢物料及裂解产物分析方法如下。

混合 C<sub>4</sub> 加氢物料: Agilent-7890 气相色谱仪, PONA 柱,前进样口 250℃,后检测器 FID 250℃,分流比 100:1,校正面积归一进行定量分析。

裂解气相产物: Agilent-7890 气相色谱仪, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl 7.2 mL/min 毛细管色谱柱, PLOT-Q 6.8 mL/min,升温速率 10℃/min。

裂解液相产物: Agilent-7890 气相色谱仪, PONA 柱,前进样口 250℃,后检测器 FID 250℃,分流比 100:1,校正面积归一进行定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀释比对未加氢混合 C<sub>4</sub> 裂解性能影响评价

以经过 MTBE 醚化的炼油厂混合 C<sub>4</sub> 产品为乙烯裂解原料,考察稀释比对 C<sub>4</sub> 乙烯裂解原料裂解性能评价影响。裂解稀释比分别为 0.45、0.50、0.55、0.6,裂解温度分别为 828、838、848、858℃ 4 个温度点进行裂解评价试验,裂解主要产物及收率如表 2 所示。

表 2 主要裂解产物及收率

稀释比( $m_{\text{水}}/m_{\text{油}}$ )	裂解温度 828℃				裂解温度 838℃			
	0.45	0.50	0.55	0.60	0.45	0.50	0.55	0.60
甲烷收率/%	19.38	20.94	22.75	23.79	20.96	21.09	20.10	20.16
乙烯收率/%	14.45	15.72	17.20	18.28	15.72	15.88	15.48	15.32
丙烯收率/%	23.98	23.2	22.71	21.00	23.21	23.15	23.74	23.66
氢气收率/%	1.55	1.08	1.36	1.40	1.21	1.18	1.21	1.22
1,3-丁二烯收率/%	2.24	2.31	2.30	2.51	2.35	2.35	2.40	2.42
双烯收率/%	38.43	38.92	39.91	39.28	38.93	39.03	39.22	38.98
三烯收率/%	40.67	41.23	42.21	41.79	41.28	41.38	41.62	41.40

续表

稀释比( $m_{\text{水}}/m_{\text{油}}$ )	裂解温度 848℃				裂解温度 858℃			
	0.45	0.50	0.55	0.60	0.45	0.50	0.55	0.60
甲烷收率/%	20.75	22.65	23.02	23.68	23.31	23.34	23.79	23.31
乙烯收率/%	17.20	17.68	17.96	18.30	18.36	18.41	18.74	18.50
丙烯收率/%	22.71	23.76	23.25	22.56	21.01	21.46	21.30	21.20
氢气收率/%	1.36	1.36	1.38	1.40	1.27	1.24	1.23	1.25
1,3-丁二烯收率/%	2.63	2.61	2.58	2.51	2.50	2.56	2.62	2.63
双烯收率/%	39.91	41.44	41.21	40.86	39.37	39.87	40.04	39.70
三烯收率/%	42.54	44.05	43.79	43.37	41.87	42.43	42.66	42.33

通过对比结果可知,经过醚化的混合C<sub>4</sub>作为乙烯裂解原料,由于混合C<sub>4</sub>中支链烷烃含量较高,导致乙烯和1,3-丁二烯收率并不高,丙烯收率较高,符合烃类原料裂解规律。随稀释比逐渐增大,双烯和三烯收率均有明显增加,并且在相同温度下,稀释比为0.55,双烯和三烯收率达到最大值。相比稀释比对裂解的影响,裂解温度可能影响更大,在相同稀释比的条件下,随着裂解温度升高,三烯收率升高明

显,并且在温度为848℃时达到最大值。

## 2.2 加氢混合C<sub>4</sub>与未加氢混合C<sub>4</sub>裂解性能评价

原料采用小型蒸汽裂解模拟评价装置进行评价研究,模拟GK-VI型裂解炉,裂解考察不同温度下加氢混合C<sub>4</sub>和未加氢混合C<sub>4</sub>的主要裂解产物收率。裂解温度分别为828、838、848、858℃,停留时间为0.202 s,稀释比为0.55,反应出口压力0.085 MPa条件下,主要裂解产物收率如表3所示。

表3 加氢/未加氢混合C<sub>4</sub>蒸汽裂解主要产物收率

%

	加氢混合C <sub>4</sub>				未加氢混合C <sub>4</sub>			
	828℃	838℃	848℃	858℃	828℃	838℃	848℃	858℃
甲烷收率	13.97	15.86	17.90	19.90	22.75	20.10	23.02	23.79
乙烯	17.32	20.08	23.06	25.88	17.20	15.48	17.96	18.74
丙烯	20.94	21.02	19.98	18.21	22.71	23.74	23.25	21.30
1,3-丁二烯	9.13	8.93	8.05	7.10	2.30	2.40	2.58	2.62
氢气	0.59	0.69	0.81	0.91	1.36	1.21	1.38	1.23
双烯	38.26	41.09	43.04	44.09	39.91	39.22	41.21	40.04
三烯	47.39	50.02	51.09	51.19	42.21	41.62	43.79	42.66
裂解汽油	7.09	6.24	7.43	8.78	8.12	8.53	9.11	10.24
裂解燃料油	1.00	3.23	3.94	4.34	2.11	4.55	4.78	6.25

从表3对比结果看,相同裂解温度条件下,加氢混合C<sub>4</sub>裂解评价数据及主要裂解产物优于未加氢混合C<sub>4</sub>,更适合作为乙烯裂解原料,且加氢混合C<sub>4</sub>在848℃裂解时三烯收率基本达到最大值。经蒸汽裂解模拟评价装置评价试验显示,从三烯收率高低技术指标来进行对比,848℃是该原料的最佳裂解条件。此时,三烯收率为51.09%,裂解深度技术指标P/E值为0.87。在乙烯裂解原料紧缺的情况下,通过对混合C<sub>4</sub>进行加氢饱和手段,利用混合C<sub>4</sub>资源缓和乙烯原料紧缺的情况。

## 2.3 加氢混合C<sub>4</sub>作乙烯原料经济分析

乙烯裂解原料中,直链烷烃裂解时,乙烯收率

高,是最为理想的原料;异构烷烃裂解时,丙烯收率高;环烷烃裂解时,乙烯及丙烯收率相对较低;芳烃组分热稳定性较高,易聚合反应生成焦炭。根据不同产物的收率及价格,对加氢混合C<sub>4</sub>作为乙烯裂解原料进行经济分析,结果如下。

从图2加氢混合C<sub>4</sub>在不同温度下裂解产物经济评价曲线可以看出,该油品在838℃裂解时经济性最好。为了更好地对比不同裂解温度下的经济效益差值,以效益最好的838℃效益数据为基准,其他裂解温度条件下的数据与之对比,未考虑由于裂解温度不同引起的能耗成本变化的影响因素条件下(每提高10℃,成本增加7.8元/t),经济评价结果

见表 4。

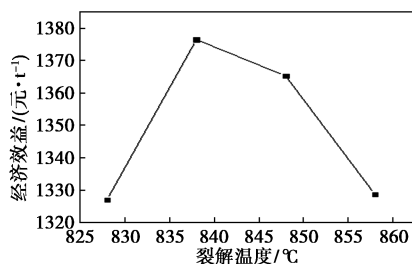


图 2 混合 C<sub>4</sub> 不同裂解温度下经济效益

表 4 加氢混合碳四在不同裂解温度下的裂解收益

经济性比较				
裂解温度/°C	828	838	848	858
经济效益/(元·t <sup>-1</sup> )	1327.1	1376.4	1365.2	1328.7
效益差/(元·t <sup>-1</sup> )	-49.3	0.0	-11.2	-47.7

从表 4 加氢混合 C<sub>4</sub> 在不同裂解温度下裂解评价产生的效益差可看出,加氢混合 C<sub>4</sub> 的最佳裂解温度是 838℃。

## 2.4 加氢混合 C<sub>4</sub> 作乙烯原料与其他原料经济分析对比

将加氢混合 C<sub>4</sub> 与其他几种轻质乙烯原料(分别为盘锦石脑油、大庆混合烃、一常蒸顶石脑油、一常常顶石脑油、辽阳抽余油)裂解经济分析进行对比,结果如图 3。

## 3 结论

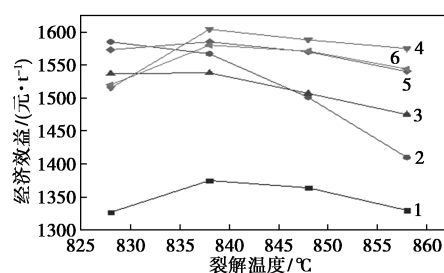
(1)随着乙烯裂解产能增加,原料短缺日益明显,因此开发 C<sub>4</sub> 加氢作为乙烯裂解原料,可以充分提高碳四利用率,提高公司经济效益。

(2)经过加氢处理后的 C<sub>4</sub>,原料中不饱和烃明

(上接第 218 页)

## 参考文献

- [1] 孙兰义,李军,李青松.隔壁塔技术进展[J].现代化工,2008,23(9):38-41,43.
- [2] Takamatsu T, Lueprasitsakul V, Nakaiwa M. Modeling and design method for internal heat integrated packed distillation column[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1988, 21(6):595-601.
- [3] 周宪田.内部热耦合反应精馏塔的设计与稳态分析[D].北京:中国石油大学,2011.
- [4] 黄克谨,钱积新,战德志,等.理想热耦合精馏塔及其稳态特性[J].石油炼制与化工,1997,(11):55-59.
- [5] Song E, Li Z, Wang E. A novel kind of multiple steady states characteristics in the dividing wall column[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(4):869-876.



1—加氢 C<sub>4</sub>; 2—辽阳抽余油; 3—一常常顶石脑油; 4—一常蒸顶石脑油; 5—大庆混合烃; 6—盘锦石脑油

图 3 不同种乙烯原料裂解经济性评价

显减少,烷烃质量分数增加至 60%以上,碳四加氢相比于未加氢 C<sub>4</sub> 更适宜作乙烯原料。

(3)加氢 C<sub>4</sub> 在稀释比为 0.55,裂解温度为 838℃条件下,经济效益最佳,每吨经济效益约 1 376.4 元。加氢 C<sub>4</sub> 相比于其他几种轻质乙烯原料,经济效益偏低,但可以缓解乙烯原料紧缺的现状。

## 参考文献

- [1] 刘剑,马立莉,朱丽娜,等.裂解 C<sub>5</sub> 加氢作乙烯原料的研究及经济分析[J].现代化工,2020,40(10):226-229.
- [2] 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.
- [3] 朱丽娜,马立莉,孙维,等.轻烃-碳四共裂解性能优化研究[J].石油炼制与化工,2021,52(8):23-27.
- [4] 赵立伟.碳四馏分综合利用现状及展望[J].化工管理,2019,(5):17-18.
- [5] 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.
- [6] 陈浩,詹小燕,郭振宇.乙烯产业发展现状及趋势[J].石化技术与应用,2020,38(6):363-366.
- [7] 刘剑,朱丽娜,赵辉,等.C<sub>4</sub> 加氢产物作乙烯原料的研究及经济性分析[J].石油炼制与化工,2021,52(3):105-109. ■
- [8] Errico M, Tola G, Rong B G, et al. Energy saving and capital cost evaluation in distillation column sequences with a divided wall column[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2009, 87(12):1649-1657.
- [9] Seider W D, Seader J D, Lewin D R. Product and process design principles-synthesis, analysis, and evaluation [M]. New Jersey: Wiley, 2004.
- [10] 臧立静,黄克谨,苑杨,等.轻组绝对占优的蒸汽再压缩隔壁蒸馏塔的最优拓扑结构[J].化工学报,2020,71(4):1696-1711.
- [11] Li S, Huang K, Wang S J, et al. Application of vapor recompression to heterogeneous azeotropic dividing-wall distillation columns[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(46):30-38.
- [12] Jana A K. A new divided-wall heat integrated distillation column (HIDiC) for batch processing: Feasibility and analysis[J]. Applied Energy, 2016, 172:199-206. ■