

混合原料优化配置制乙烯的研究进展

李 佳^{1,2}, 郎春燕¹, 周如金^{2*}

(1. 成都理工大学材料与化学工程学院, 四川 成都 610059;

2. 广东石油化工学院化学工程学院, 广东 茂名 525000)

摘要: 基于混合原料共裂解之间协同效应的特性, 综述了国内外混合裂解优化乙烯原料的研究进展, 总结了影响混合裂解乙烯收率的主要因素, 最后展望了混合裂解的发展趋势。

关键词: 协同效应; 混合裂解; 乙烯收率; 发展趋势

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0022-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.006

Research progress of optimization configuration of hybrid feedstock to produce ethylene

LI Jia, LANG Chun-yan, ZHOU Ru-jin*

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology,

Chengdu 610059, China; 2. College of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: Based on the characteristics of synergy effects of mix-cracking, the research progress of mix-cracking for optimizing feedstock at home and abroad is reviewed. The main factors affecting the yield of ethylene are summarized. At last, the development trends of mix-cracking are prospected.

Key words: synergy effects; mix-cracking; ethylene; development trends

乙烯作为石油化工的龙头产品, 其产量标志着一个国家石油化工的发展水平。随着我国原油的日趋重质化、劣质化及乙烯装置的大型化发展, 乙烯原料重质化及短缺现象日趋严重, 优化乙烯原料、拓宽裂解原料来源在乙烯生产中的重要性越发明显^[1]。从原料的性质入手, 将适宜的2种或2种以上原料混合进行优化配置, 利用混合原料之间的协同效应, 改善原料的选择性, 是研究优化和拓展乙烯原料的一项重要工作, 已受到国内外研究者的广泛关注^[2-5]。

1 混合原料裂解的协同效应

烃类热裂解主要是在高温下烷烃、环烷烃产生断链引发自由基, 再进行链增长、链终止形成小分子烯烃和烷烃的复杂过程。混合原料共裂解就是不同原料的混合裂解, 一般认为其热裂解过程遵循自由基机理^[6]。早期很多研究表明^[7-9]混合原料裂解时具有协同效应, 即混合原料之间的相互促进和相互抑制作用。协同效应存在正负之分, 正协同效应能在一定程度上优化裂解原料, 改善原料的选择性, 降低物耗及能耗。通常, 正协同效应的大小与混合裂解料中易裂解组分的类型、含量及操作条件有关。

因此, 在适宜的操作条件下, 恰当地选择混合裂解原料及配比, 利用混合原料各组分间的相互作用, 不仅可以改进原料选择性, 提高乙烯产量, 而且在调整产物分布、降低生产成本等方面具有一定的作用。

2 混合裂解制乙烯的研究进展

降低生产成本, 提高乙烯收率 and 经济效益是乙烯装置的共同目标。在乙烯生产过程中, 原料费用占生产成本的60%~85%^[10], 因此乙烯原料的选择与优化对乙烯生产成本的降低具有十分重要的作用。基于混合裂解协同效应的特性, 国内外研究者在混合原料优化配置制乙烯方面开展了大量的研究。

2.1 国外混合裂解制乙烯研究进展

国外轻烃资源相对丰富且轻烃裂解反应较简单, 1990年前, 国外对于乙烷-丙烷及乙烷-石脑油混合裂解的研究就很深入。早期的混合裂解研究主要在同一混合比下进行, 存在一定的局限性, 其文献报道结论不一。Leftin等^[11]将石油中的轻柴油分别与页岩油中轻柴油和重柴油进行混合裂解, 发现混合裂解的产物产率与单独裂解产物产率相当, 混合

收稿日期: 2015-07-15

基金项目: 中国石油化工股份有限公司茂石化分公司技术攻关项目(31750000-15-ZC0607-0006)

作者简介: 李佳(1989-), 女, 硕士生; 周如金(1965-), 男, 博士, 教授, 主要从事石油加工、化学反应器及精细化学品开发研究, 通讯联系人, 0668-2923672, rujinzhou126.com。

裂解的结焦率明显降低。Patrick 等^[12]在小规模试验装置上考察乙烷-石脑油混合裂解性能,发现乙烷转化率不是很高且乙烯产率增加的同时结焦率也会大幅度上升。Sundaram 等^[13]通过简化机理模型分别进行了乙烷与丙烷单独裂解和混合裂解动力学计算并比较了3个体系乙烯选择性的大小,得出混合裂解的乙烯选择性存在负偏差的结论。直到1994年,邹晋等^[14]采用相同的模型对乙烷-丙烷混合裂解过程的自由基浓度及乙烯选择性进行了具体计算及分析,明确指出 Sundaram 等在动力学计算过程忽视乙烷对丙烷裂解的抑制作用及丙烷对乙烷裂解的促进作用的不妥之处,并分析了混合裂解乙烯产率大于其单独裂解的迭加产率的可能性,人们对于混合裂解乙烯选择性才有了更进一步的认识。

目前,国外对于组成复杂的馏分油混合裂解的研究较多。国外研究者 Hájeková 等^[15]和 Mlynková 等^[16]将高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯以及三组分的混合物等物质热分解形成油/蜡,然后以质量分数10%分别掺入石脑油和重石脑油中进行混合裂解试验,结果发现,高密度聚乙烯能提高双烯收率,聚丙烯能提高丙烯和支链烯烃的产率。随后,Angyal 等^[3]在温度530℃、停留时间15 min的条件下分解聚乙烯、聚乙烯-聚丙烯、聚乙烯-聚苯乙烯以形成液态烃类,并分别进行了其与乙烯料的混合裂解试验,结果发现,除聚乙烯-聚苯乙烯中的芳香烃会使乙烷和丙烯的产率降低外,其余2种情况下的乙烷和丙烯产率均有所提升。以上研究表明,聚烯烃形成的油/蜡可作为蒸汽裂解装置的原料,并为塑料垃圾的回收利用及乙烯裂解原料的拓宽提供了

借鉴及依据。Seifzadeh 等^[17]运用可预测烃类裂解行为的数学模型,在裂解温度800~850℃、二氧化碳与原料质量比0.5的条件下,考察了二氧化碳与石脑油混合裂解行为,结果发现,二氧化碳不仅能提高乙烯和其他主要产物的产率,而且能减少结焦的形成,延长装置的运行周期,降低生产成本。

2.2 国内混合裂解制乙烯研究进展

由于我国原油偏重,我国的乙烯原料主要以石脑油和轻柴油为主,轻烃极少,因此轻烃资源的合理利用受到极大重视。朱景旭等^[10]从裂解反应机理出发,分析了共裂解提高乙烯收率的可行性,并通过乙烷/丙烷和石脑油/乙烷共裂解实验模拟结果以及乙烷/丙烷混合裂解的工业应用证明了共裂解能提高乙烯选择性的事实。堵祖荫^[18]对900 kt/a乙烯装置石脑油单独裂解和乙烷/石脑油共裂解过程进行了全面的物料衡算,结果表明,后者可大大节省物耗和能耗,累计每年节省石脑油26.64 kt,节约液态燃料约3 812 t。杨利斌等^[19]对比气态、液态乙烯原料单独裂解和混合裂解性能,发现形态相近的乙烷和丙烷以及油田轻烃和拔头油的混合裂解性能均优于其单独裂解性能,而油田轻烃与石脑油的混合裂解性能较差,得出混合原料的选取宜遵循“相似相混”原则的结论。汲永刚等^[20]在SC-1型裂解炉中,通过优化重烃和石脑油混合裂解的操作条件,确定了最佳的原料掺混比及合适的工艺条件;当重烃质量分数为35%、裂解温度为850℃、水蒸汽稀释比为0.5时,三烯收率达54.39%,其工业应用结果表明,重烃和石脑油共裂解的乙烯和三系收率均有所提高。陈鹏等^[21]比较了重整拔头油与乙烷、重整拔

(上接第21页)

- [16] 李婧. 烟气脱硫功能化离子液体的制备及其量子化学研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [17] 翁建阳. 新型季铵型离子液体的合成及其应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [18] Shifflett M B, Yokozeki A. Separation of carbon dioxide and sulfur dioxide using room-temperature ionic liquid [Bmim][MeSO₄][J]. *Energy and Fuels*, 2009, 24(2): 1001-1008.
- [19] 肖利容. 双硅氧烷咪唑离子液体/SBA-15杂化材料的制备、表征及其在SO₂捕集中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [20] Hong S Y, Im J, Palgunadi J, et al. Ether-functionalized ionic liquids as highly efficient SO₂ absorbents[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1802-1806.
- [21] Shang Y, Li H P, Zhang S J, et al. Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption[J]. *Chem Eng J*, 2011, 175: 324-329.
- [22] Ki Young Lee, Chang Soo Kim, Honggon Kim, et al. Effects of hal-

ide anions to absorb SO₂ in ionic liquids[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31(7): 1937-1940

- [23] Lee K Y, Gong G T, Song K H, et al. Use of ionic liquids as absorbents to separate SO₂ in SO₂/O₂ in thermochemical processes to produce hydrogen[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 6031-6036.
- [24] Shifflett M B, Yokozeki A. Chemical absorption of sulfur dioxide in room-temperature ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(3): 1370-1377.
- [25] Zhao Ying, Wang Jianying, Jiang Haichao, et al. Desulfurization performance of ether-functionalized imidazolium-based ionic liquids supported on porous silica gel[J]. *Energy Fuels*, 2015, 29: 1941-1945.
- [26] 邵安定. 三种铁质文物脱盐处理对表面锈层影响的对比研究[J]. *考古与文物*, 2010, (1): 99-102.
- [27] 张正敏. 负载化离子液体用于酸性气体的分离[D]. 杭州: 浙江大学, 2008. ■

头油与石脑油以及石脑油与乙烷的混合裂解性能,发现前2种方案明显优于第三种方案,其乙烯收率平均值分别高出4.45%、6.5%。

在拓展乙烯原料来源及调整产物分布等方面,国内研究者也开展了些许工作。目前,拓展的乙烯裂解料主要有C₄烃、加氢尾油、蜡下油及废弃塑料等。贺德福等^[22]在模拟实验装置上进行了一系列炼厂C₄与轻烃的混合裂解实验,确定了最佳的原料掺混比及合适的工艺条件,在最佳掺混比下,三烯收率可提高11.23%,经济效益显著。中石化研究院^[23]在不同的裂解炉型中对比了碳四与轻烃的混合裂解与两者单独裂解的性能,研究发现,在适宜的掺混比及操作条件下,混合裂解产物乙烯、丙烯、丁二烯收率均有较大的提升,结焦率大幅度下降,大大延长了运行周期。刘剑等^[24]针对乙烯装置原料紧张问题,考察了加裂尾油和蜡下油的混合裂解性能,发现三烯收率有较大提高,炼厂蜡下油可作为乙烯裂解原料。许江等^[25]在不同的温度和掺混比下进行了一系列石脑油与甲基环己烷的混合裂解实验,结果发现,当石脑油和甲基环己烷掺半裂解时,其乙烯收率比石脑油单独裂解的乙烯收率降低9.5%,但丁二烯收率提高近58%,产物的综合附加值大大提高。

目前,国内已有不少乙烯装置实现了烃类的混合裂解。采用混合原料裂解生产乙烯不仅有效地缓解了乙烯原料紧张的局面,而且取得了良好的经济效益。中国石化扬子乙烯在以石脑油和加氢尾油为原料的乙烯装置上掺裂炼油厂丙烷和芳烃厂LPG后,乙烯收率提高近0.7%,经济效益明显提高^[26]。大庆石化通过调整裂解条件,在SC-1型工业裂解炉实现了重烃与石脑油的混合裂解,其运行结果良好,乙烯和三烯收率分别提高0.48%、0.15%,物耗及能耗明显降低^[20]。东方化工厂通过技术改造,将自产的丙烷返回裂解炉与石脑油进行共裂解后,乙烯单耗明显降低,双烯收率显著提高,每年多产生的纯利润超过8000万元,有效地提升了乙烯装置的技术经济指标^[27]。在生产管理上,Wang等^[28]针对石脑油混合裂解的局限开发了一种全新的同步考虑上游石脑油存货管理及下游乙烯炉操作的长期规划和计划调度问题的决策方案,实现了上游管理与下游操作的无缝整合,经济效绩大大提高。

以上研究及初步实践证明,在适宜的操作条件及掺混比下,混合裂解不仅能在一定程度上改善原料选择性,提高乙烯等产品收率,而且能调节产物分

布,节省物耗及能耗,是一种优化裂解原料、提升经济效益的有效途径。

3 影响混合裂解乙烯收率的因素

3.1 裂解原料的性质

乙烯原料是影响产物收率的主要因素,原料性质不同,乙烯和副产物的收率也就不相同。在混合裂解乙烯生产中,原料的选择尤为重要。杨利斌等^[19]考察了形态相近的乙烷-丙烷、油田轻烃-拔头油及不同形态的油田轻烃-石脑油的混合裂解性能,发现前2种体系的混合裂解性能优异,而油田轻烃与石脑油的混合裂解性能较差;许江等^[29]将石脑油与优质的裂解拔头油进行共裂解,发现拔头油单独裂解性能优于其与石脑油的混合裂解性能,两者不宜采用混合裂解方式裂解,而许多研究表明,乙烷与石脑油共裂解有很好的协同效应。由此看来,并不是所有优质裂解原料都适宜与石脑油共裂解。混合裂解原料的选取应通过初步性质判断后进行混合裂解实验加以确定。

为提高乙烯收率,实现企业效益最佳化,应尽量选择轻质和优质的油品作裂解原料,走原料多样化路线,同时围绕市场需求适时调整产品的结构。

3.2 裂解原料的配比

混合乙烯原料裂解反应中,某种产物的产率与该产物的生成速度和总原料量有关。裂解原料的配比不同,其产物的收率也就不同。刘剑等^[24]在加裂尾油和蜡下油的共裂解试验中,考察了蜡下油掺入量对共裂解乙烯、丙烯和丁二烯收率的影响。结果表明,随着蜡下油质量分数的不断增加,共裂解对乙烯、丙烯和丁二烯收率的促进作用减弱;当蜡下油的质量分数为20%时,共裂解目的烯烃产物收率最大。许江等^[30]在停留时间0.1s、水油质量比0.55、裂解温度890℃条件下,进行不同比例石脑油/甲基环己烷共裂解试验。结果发现,随着甲基环己烷质量分数的增加,混合裂解的乙烯、丙烯收率均降低,丁二烯收率显著增加,三烯收率稍有下降。

3.3 裂解条件

混合裂解时,操作条件会在一定程度上影响裂解产物的分布及收率,弄清裂解产物收率随裂解条件变化而变化的趋势很重要。汲永刚等^[20]改变单一变量考察了温度及水蒸汽稀释比对重烃和石脑油的混合的影响,发现乙烯收率随裂解温度的升高而增大,而丙烯、丁二烯收率反之;随着水蒸汽稀释比的增加,乙烯、丙烯、丁二烯收率逐渐增加;综合考虑

能耗和收益,混合裂解的最佳温度为 850℃,水蒸汽稀释比为 0.5。程鹏等^[21]通过考察裂解温度对拔头油与石脑油混合裂解产物收率的影响,发现随着裂解温度的升高,乙烯的收率明显增加,丙烯和丁二烯收率稍有下降,总三烯收率升高,高温更利于其反应。

4 结语

以裂解原料轻质化和优质化为前提,结合自身技术的提高,合理地选择裂解料进行混合裂解,是提高乙烯收率、调整产物分布的有效措施。目前,有关混合裂解理论及机理方面研究不多,有待进一步开展。鉴于我国乙烯生产及乙烯裂解料的现状,混合原料优化配置的深入研究具有明显的实践意义。

参考文献

- [1] 凌泽济. 裂解原料优化利用[J]. 乙烯工业, 2014, 26(4): 43-45.
- [2] 杨利斌, 许江, 宋帮勇, 等. 裂解原料轻质化对裂解产物分布的影响[J]. 乙烯工业, 2015, 27(1): 20-21.
- [3] Angyal A, Miskolczi N, Bartha L, *et al.* Production of steam cracking feedstocks by mild cracking of plastic wastes[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(11): 1717-1724.
- [4] Jing X D, Yan G X, Zhao Y H, *et al.* Study on mild cracking of polyolefins to liquid hydrocarbons in a closed batch reactor for subsequent olefin recovery[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109: 79-91.
- [5] Shokrollahi Yancheshmeh M S, Seifzadeh Haghghi S, Gholipour M R, *et al.* Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215/216: 550-560.
- [6] Poutsma M L. Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 54(1/2): 5-35.
- [7] Sundaram K M, Froment G F. Modeling of thermal cracking kinetics— I: Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures[J]. Chemical Engineering Science, 1977, 32(6): 601-608.
- [8] Froment G P, Van de Steene B O, Van Damme P S, *et al.* Thermal cracking of ethane and ethane-propane mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1976, 15(4): 495-504.
- [9] Sundaram K M, Froment G F. Modeling of thermal cracking kinetics. 3radical mechanisms for the pyrolysis of simple paraffins, olefins and the mixtures[J]. Industrial Engineering and Chemistry, 1978, 17: 174-182.
- [10] 朱景旭, 王力. 共裂解提高乙烯收率可行性研究[J]. 齐鲁石油化工, 2004, 32(1): 21-23.
- [11] Leftin H P, Newsome D S. High severity pyrolysis of shale and petroleum gas oil mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1986, 25(1): 211-216.
- [12] Patrick M P, Gilbert F F. Cocracking and separate cracking of ethane and naphtha[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987, 26(11): 2204-2211.
- [13] Sundaram K M, Froment G F. Modeling of thermal cracking kinetics— II[J]. Chemical Engineering Science, 1977, 32(6): 609-617.
- [14] 邹晋, 邹仁鏊. 乙烷-丙烷混合裂解中的相互作用及其对乙烯选择性的影响[J]. 化学工业与工程, 1994, 3(3): 21-30.
- [15] Hájeková E, Mlynková B, Bajus M, *et al.* Copyrolysis of naphtha with polyalkene cracking products; the influence of polyalkene mixtures composition on product distribution[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 79(1): 196-204.
- [16] Mlynková B, Hájeková E, Bajus M. Copyrolysis of oils/waxes of individual and mixed polyalkenes cracking products with petroleum fraction[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(11): 1047-1055.
- [17] Seifzadeh Haghghi S, Rahimpour M R, Raeissi S, *et al.* Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 1158-1167.
- [18] 堵祖荫. 乙烷/石脑油共裂解[J]. 乙烯工业, 2002, 14(1): 11-13.
- [19] 杨利斌, 孔祥冰, 宋帮勇, 等. 不同形态乙烯原料混合裂解技术分析[J]. 当代化工, 2012, 41(5): 519-521.
- [20] 汲永刚, 张永军, 刘剑, 等. SC-1 型裂解炉中重烃-石脑油混合裂解性能优化[J]. 现代化工, 2011, 31(10): 72-74.
- [21] 陈鹏, 蒋文庆, 张芳琴, 等. 重整拔头油做乙烷裂解料的工业应用[J]. 炼油技术与工程, 2003, 33(9): 32-34.
- [22] 贺德福, 王淑兰, 万书宝, 等. 炼油厂碳四-轻烃共裂解的研究[J]. 石油化工, 2008, 37(s1): 99-101.
- [23] 巢亚军. 中国石油石化研究院一种新型制乙烯方法获国家专利[J]. 化学工业与工程技术, 2014, 35(1): 60.
- [24] 刘剑, 孟锐, 张永军, 等. 加氢尾油和蜡下油共裂解的实验研究[J]. 石油化工, 2010, 39(s1): 95-97.
- [25] 许江, 孔祥冰, 田亮, 等. 共裂解提高石脑油裂解丁二烯收率研究[J]. 石油与天然气化工, 2014, 43(6): 611-614.
- [26] 赵治峪. 提高乙烯收率的有效措施[J]. 乙烯工业, 2010, 22(4): 10-13.
- [27] 张玉鸿. 应用丙烷共裂解技术提高乙烯装置的经济性[J]. 乙烯工业, 2013, 25(2): 4-7.
- [28] Wang Z H, Feng Y P, Rong G. Synchronized scheduling approach of ethylene plant production and naphtha oil inventory management[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(15): 6477-6499.
- [29] 许江, 杨利斌, 宋帮勇, 等. 石脑油和轻烃资源裂解方式优选研究[J]. 现代化工, 2012, 32(5): 89-92.
- [30] 许江, 程亮亮, 田亮, 等. 乙烯原料裂解产物收率的影响因素分析[J]. 现代化工, 2014, 34(12): 131-134. ■