

油田轻烃、拔头油、石脑油的共裂解及单独裂解技术分析

许江, 宋帮勇, 杨利斌, 孔祥冰

(中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 在蒸汽热裂解制乙烯实验室装置上, 分别进行了石脑油、拔头油和油田轻烃的单独裂解和共裂解性能试验, 得到适宜的裂解操作条件和掺混比例。拔头油和油田轻烃均为优质的裂解原料, 提高裂解温度对其有利, 且单独裂解性能优于与石脑油的共裂解性能, 宜采用单独裂解的方式; 石脑油的裂解性能较差, 增大水油质量比对其单独裂解有利, 且也不宜采用共裂解的方式来生产乙烯。

关键词: 乙烯; 单独裂解; 共裂解; 石脑油; 油田轻烃; 拔头油

中图分类号: TQ203.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)12-0066-03

Technical analysis of pyrolysis and co-pyrolysis of NGL, topped oil and naphtha

XU Jiang, SONG Bang-yong, YANG Li-bin, KONG Xiang-bing

(Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Individual pyrolytic and co-pyrolytic tests of naphtha, topped oil and natural gaseous liquid (NGL) are carried out for its performance in a steam pyrolysis of ethylene in a laboratory apparatus, the best operating conditions and the mixing ratio are obtained. Topped oil and NGL are high-quality materials, raising the temperature is benefit for its pyrolysis, and topped oil, NGL pyrolysis alone is better than that of co-pyrolysis with naphtha; naphtha pyrolysis is poor, increasing the water/oil mass ratio is benefit for the pyrolysis, and should not be used to produce ethylene by co-pyrolysis.

Key words: ethylene; pyrolysis; co-pyrolysis; naphtha; NGL; topped oil

为了拓宽乙烯原料来源、适应供应和价格经常变化的形势, 做好资源的优化配置, 探索不同原料的单独裂解性能以及在某种原料量不足时不同原料共裂解时的最佳比例、操作条件显得尤为重要。通过乙烯原料裂解性能的研究, 可提高装置的灵活性, 使乙烯装置适应不同的原料结构, 生产不同收率的主产品和联产品, 最大限度地适应波动的市场^[1]。

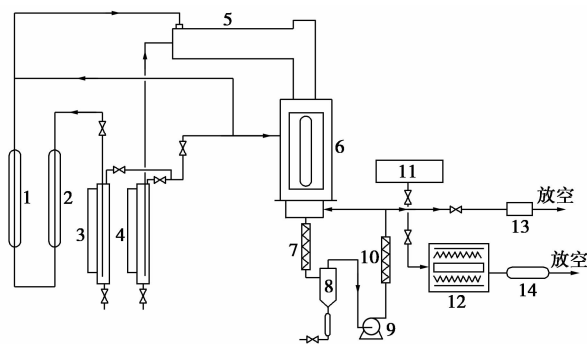
笔者对克拉玛依 1# 油田轻烃、兰州石化石脑油、玉门炼厂拔头油的单独裂解性能进行了研究, 并根据实际生产需要, 进行了 3 种原料的共裂解性能研究, 为合理制定乙烯原料调度方案、优化裂解操作条件提供了技术支持。

1 实验部分

1.1 实验设备与方法

裂解性能实验采用美国 KBR 制造的蒸汽热裂解实验室装置 (简称 BSPA), 该装置的简易流程如图 1 所示^[2]。该装置由进料系统、计量系统、加热系统、裂解炉反应系统、急冷与分离系统、采样与分析系统等部分构成, 具有灵敏精确、适应原料宽、重复

性能好等特点, 可以模拟毫秒炉和其他管式炉的裂解。



1—蒸汽发生器; 2—蒸汽过热器; 3—水进料罐; 4—油进料罐;
5—预热器; 6—裂解炉; 7、10—换热器; 8—旋风分离器;
9—气体回流泵; 11—气相色谱仪; 12—CO 转化床;
13—湿式流量计; 14—CO₂ 吸收器

图 1 BSPA 评价装置工艺流程

裂解性能实验过程中, 稳定时间为 2 h, 裂解气在经过气液分离和 3 次冷却后由在线气相色谱仪分析, 裂解液相通过水油分离后进行称重计量, 实验数据用装置附带的专门软件进行处理^[3]。

1.2 实验原料及其物性分析

笔者所用的3种原料为兰州石化石脑油、玉门炼厂拔头油和克拉玛依1#油田轻烃,以下将3种原料分别简称为石脑油、拔头油、油田轻烃,其物性分析数据如表1所示。

表1 3种原料物性数据

项目	石脑油	拔头油(2008年)	油田轻烃
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.6984	0.6343	0.6484
比重指数	69.63	89.67	84.93
平均相对分子质量	92.68	71.61	73.75
碳质量分数/%	84.70	84.66	84.65
氢质量分数/%	15.30	15.34	15.35
氢/碳摩尔比	2.13	2.16	2.16
族组成(质量分数)/%			
nP	33.21	47.73	47.64
iP	34.48	42.43	39.19
N	26.13	6.86	10.73
O	0.49	0.70	0.45
A	5.53	2.28	1.99

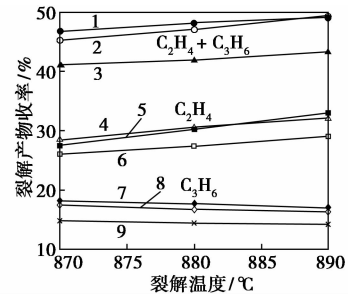
从表1可以看出,3种原料中,石脑油的密度、平均分子质量最大,但是碳含量、氢含量基本一致。就族组成而言,石脑油、拔头油、油田轻烃中易裂解的链烷烃(正构烷烃、异构烷烃的总称,下同)总含量(质量分数,下同)分别为67.69%、90.16%、86.83%,较难裂解的环烷烃质量分数分别为26.13%、6.86%、10.73%,石脑油的链烷烃含量较低,环烷烃含量较高,而拔头油、油田轻烃的链烷烃含量、环烷烃含量均高于石脑油,且相差不大。

2 结果与讨论

2.1 油田轻烃、石脑油、拔头油的单独裂解性能试验

在停留时间100 ms、水油质量比0.50、裂解温

度890℃的条件下,分别进行了3种原料的单独裂解性能试验,其主要裂解产物收率如图2所示。



1,4,7—拔头油;2,4,8—油田轻烃;3,6,9—石脑油

图2 3种原料主要裂解产物收率对比

从图2可以看出,拔头油、油田轻烃裂解得到的乙烯收率、双烯(乙烯、丙烯的总称,下同)收率较高,说明这2种原料的裂解性能较优,其中油田轻烃的乙烯收率和双烯收率最高,拔头油的丙烯收率最高;石脑油裂解得到的乙烯收率、双烯收率最低,其裂解性能较差。

由表1和图2可知,石脑油的环烷烃质量分数高达26.13%,而环烷烃裂解得到的乙烯、丙烯收率较低且易于生成芳烃甚至结焦^[4-9],因此,为了提高石脑油裂解的乙烯收率,可适度增大水油质量比,这样既可以降低烃分压,还可以防止结焦。拔头油和油田轻烃的链烷烃含量高达90.16%、86.83%,而升高温度不但有利于正构烷烃生成更多的乙烯,而且有利于异构烷烃生成低分子质量的直链烯烃,且不利于生成芳烃^[4-9],所以,拔头油和油田轻烃单独裂解时可适度提高裂解温度,以提高经济效益。

2.2 油田轻烃、石脑油、拔头油的共裂解性能试验

2.2.1 拔头油掺入石脑油共裂解性能试验

在停留时间100 ms、水油质量比0.50、裂解温度890℃、拔头油掺入石脑油不同比例条件下进行了共裂解性能试验,试验结果如表2和图3所示。

表2 拔头油掺入石脑油的主要裂解产物收率

裂解产物收率/%	拔头油掺入石脑油质量分数/%										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
C ₂ H ₄	29.06	27.98	28.85	29.94	29.91	30.84	31.51	32.24	32.52	32.22	32.11
C ₃ H ₆	14.27	12.34	12.62	13.02	14.18	14.01	14.47	14.64	14.90	16.04	17.01
双烯收率/%	43.33	40.32	41.47	42.96	44.09	44.85	45.98	46.88	47.42	48.26	49.12
裂解深度 ^①	0.491	0.441	0.437	0.435	0.474	0.454	0.459	0.454	0.458	0.498	0.530

注:裂解深度指 $m(\text{C}_3\text{H}_6)/m(\text{C}_2\text{H}_4)$,下同。

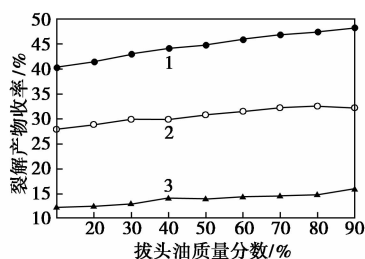
1— $C_2H_4 + C_3H_6$; 2— C_2H_4 ; 3— C_3H_6

图 3 主要产物收率随拔头油掺入量的变化趋势

由表 2 和图 3 可知,随着原料中拔头油掺入量的增加,裂解产物中的乙烯收率呈逐渐增加的趋势,但增加的幅度逐渐减小,拔头油掺入量每提高 10%,乙烯收率提高幅度从 1% 逐渐降到 0.3%。同

表 3 油田轻烃掺入石脑油的主要裂解产物收率

裂解产物收率/%	油田轻烃掺入石脑油质量分数/%										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
C_2H_4	29.06	28.67	28.79	29.16	29.61	30.54	30.95	32.00	32.30	32.67	32.99
C_3H_6	14.27	12.68	13.37	13.91	14.74	14.89	14.67	15.40	15.65	15.74	16.30
双烯收率/%	43.33	41.35	42.16	43.07	44.35	45.43	45.62	47.40	47.95	48.41	49.29
裂解深度	0.491	0.442	0.464	0.477	0.498	0.488	0.474	0.481	0.485	0.482	0.494

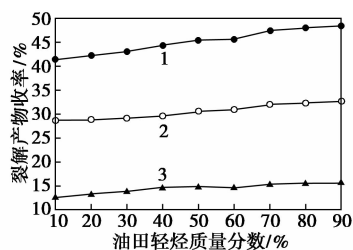
1— $C_2H_4 + C_3H_6$; 2— C_3H_6 ; 3— C_2H_4

图 4 主要产物随油田轻烃掺入量的变化趋势

从表 3 和图 4 可以看出,随着原料中油田轻烃掺入量的增加,裂解产物中的乙烯收率呈逐渐增加的趋势,油田轻烃增加量每提高 10%,乙烯收率提高 0.12% ~ 1.05%。随着原料中油田轻烃掺入量的增加,丙烯收率也呈逐渐增加的趋势,油田轻烃量在 70% 以上时,丙烯收率达到 15% 以上。

油田轻烃、石脑油共裂解试验结果表明,适宜的裂解条件为: $m(\text{油田轻烃}):m(\text{石脑油})=50:50$,裂解温度 890°C ,水油质量比 0.50,其乙烯收率为 30.54%,双烯收率为 45.43%,裂解深度为 0.488。

2.3 油田轻烃、石脑油、拔头油的单独裂解和共裂解性能比较

拔头油、油田轻烃掺入石脑油进行共裂解时,只

样,随着原料中拔头油掺入量的增加,丙烯收率也呈逐渐增加的趋势,拔头油量在 80% 以下时,丙烯收率在 14% 左右,当拔头油掺入量为 90% 时丙烯收率达到 16% 左右,与纯拔头油裂解相当。

拔头油、石脑油共裂解试验结果表明,适宜的裂解条件为: $m(\text{拔头油}):m(\text{石脑油})=40:60$,裂解温度 890°C ,水油质量比 0.50,其乙烯收率为 29.91%,双烯收率为 44.09,裂解深度为 0.474。

2.2.2 油田轻烃掺入石脑油共裂解性能试验

在停留时间 100 ms、水油质量比 0.50、裂解温度 890°C ,油田轻烃掺入石脑油的比例不同条件下进行了共裂解性能评价试验,试验结果如表 3 和图 4 所示。

有当掺入量达到 40% 以上时,共裂解时的乙烯收率、双烯收率才能均高于石脑油单独裂解的乙烯收率、双烯收率,且随着拔头油、油田轻烃掺入量的增大,共裂解得到的主要产物收率逐渐接近于拔头油、油田轻烃单独裂解的主要产物收率。

根据裂解性能结果分析,在总投油量一定时,随着拔头油、油田轻烃掺入比例的增加,裂解炉管中原料体积增大,造成空速增加,停留时间略有缩短,从而使裂解深度降低,而且共裂解时物料在装置内的生产工艺条件波动较大,装置操作困难,不易达到稳定状态,也可导致裂解深度降低^[10],因此,共裂解不能明显提高石脑油的乙烯收率和双烯收率,而且对拔头油、油田轻烃的裂解有较明显的不利影响。另一方面,共裂解的水油质量比、裂解温度等条件不一定是掺混的 2 种原料的最适宜的裂解条件,并且原料物性的差异也很难找出一个最适宜的裂解条件。

3 结语

(1) 拔头油、油田轻烃具有优质的裂解性能,而石脑油的裂解性能较差。为提高经济效益,石脑油

(下转第 70 页)

作为大型煤气化技术,多元料浆气化技术不仅可以单独用于合成用粗煤气的生产,还可较为容易地与其他煤化工装置配套使用。一方面,该技术原料来源广泛,除了可以将煤炭作为气化原料外,其他含碳、氢物质如石油焦、焦粉、沥青、油类等均可作为气化原料。另一方面,该技术属湿法气流床气化技术,原料需要与液态物质(通常为水、油类)混合,达到易于泵送的目的,值得一提的是这种制浆用液态物质完全可以采用其他工段产生的废水废液来代替。因此,该技术特别适合与有难处理废水及有固体含碳物质产生的化工装置联用。

3 煤焦油催化加氢技术

煤焦油催化加氢技术是指煤焦油在催化剂存在条件下通入氢气,使焦油中大量的芳烃、胶质和沥青质加氢饱和,焦油中的 S、N、O 和金属等杂原子等也可以氢化物的形式得以脱除^[8-9],其产品为低分子质量饱和烃,可作为清洁燃料油使用。

我国焦化企业分布较为分散,难以形成区域规模以及国内焦油单套规模小、加工工艺落后、环保性差、产品品种数量少等现有状况不利于以制取单体化合物为目的的焦油分离加工工艺的发展^[10-11]。煤焦油催化加氢作为煤焦油资源开发利用的又一途径,与传统煤焦油分离精制工艺相比,具有工艺简单,加工过程较为环保以及加氢改质后的产品作为燃料使用时不会对环境造成损害等优点。更为重要的是我国国内石油资源匮乏,煤焦油催化加氢制取清洁燃料油技术在一定程度上可以缓解国内油品紧

张的局面。

需要注意的是,煤经焦化产生的焦油多属高温煤焦油,对于高温煤焦油,国内工艺通常先将焦油经过一次蒸馏后,对蒸馏馏分进行催化加氢处理,得到清洁燃料油和重质尾油。高温煤焦油催化加氢工艺简图如图 2 所示。

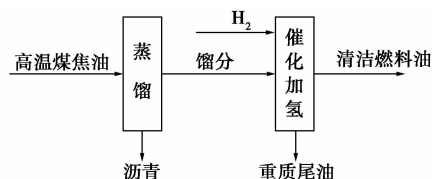


图 2 高温煤焦油催化加氢改质工艺简图

4 焦炭-甲醇-清洁燃料油联产系统

4.1 系统简介

该焦炭-甲醇-清洁燃料油联产系统是在将多元料浆气化技术和煤焦油加氢技术应用于煤焦化工艺的基础上实现的,煤经炼焦过程产生的固体焦粉与废水以及焦油回收过程产生的废水共磨制浆作为

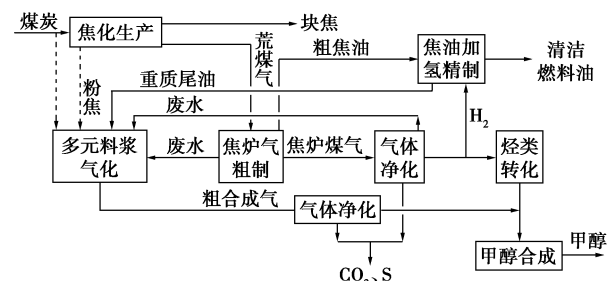


图 3 焦炭-甲醇-清洁燃料油联产系统简图

(上接第 68 页)

单独裂解时可适度增大水油质量比,而拔头油和油田轻烃单独裂解时可适度提高裂解温度。

(2)当油田轻烃和拔头油总量较少,不能满足裂解炉 1 个周期使用时,可将油田轻烃和拔头油掺入石脑油进行共裂解。当裂解温度为 890℃、水油质量比为 0.50 时,适宜的掺混比例为: $m(\text{拔头油}):m(\text{石脑油})=40:60$, $m(\text{油田轻烃}):m(\text{石脑油})=50:50$ 。

(3)拔头油、油田轻烃的单独裂解优于共裂解性能,因此,在条件允许的情况下,尽量进行单独裂解。

参考文献

[1] 褚江. 循环乙烷与轻烃在 SRT-I 型炉中的共裂解[J]. 乙烯工业, 1995, 7(1): 34-36.

- [2] 林泰明, 胡具瞻. 裂解制乙烯实验装置(BSPA)介绍[J]. 石化技术与应用, 1998, 18(2): 66-67.
- [3] 杨利斌, 宋帮勇, 李国威, 等. 延迟焦化汽油蒸汽热裂解性能实验室评价[J]. 石化技术与应用, 2007, 25(4): 324-326.
- [4] 兰州化学工业公司石油化工厂. 石油裂解技术[M]. 北京: 燃料化学工业出版社, 1974.
- [5] 邹仁璧. 石油化工裂解原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981.
- [6] 陈滨. 乙烯工学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [7] 王松汉, 何细藕. 乙烯工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [8] 王松汉. 乙烯装置技术与运行[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.
- [9] 杨利斌, 宋帮勇, 李国威, 等. 哈萨克斯坦原油蒸馏及裂解性能评价[J]. 当代化工, 2007, 36(3): 233-236.
- [10] 马永利. 凝析油裂解的工业试验[J]. 石油化工, 2000(29): 596-599. ■