

热裂解模拟装置急冷系统的比较分析

许江*, 程亮亮, 马艳捷, 田亮, 景媛媛, 宋帮勇, 杨利斌

(中国石油兰州化工研究中心, 甘肃兰州 730060)

摘要:在具有不同急冷系统的热裂解模拟装置上进行石脑油裂解模拟对比试验,比较分析其产物收率及结焦量,得出急冷方式采用依次向裂解气注入急冷水和循环气体产品的热裂解模拟装置冷却效率高,可实现高温裂解气的快速急冷,气液相产物分离更充分,烧焦持续时间短,炉管结焦量少,可更准确模拟工业裂解炉;还可依据不同裂解工艺参数调节急冷水的注入量,提高装置的操作可控性。同时将注水管插入裂解炉管一端的端部设计成圆锥形,注水孔均匀设置在圆锥形端部的底面圆周上,可有效抑制注水孔附近结焦,裂解模拟装置实现正常长周期运转。

关键词:热裂解;模拟装置;急冷系统;快速急冷;注水管;结焦

中图分类号:TQ203.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0178-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.042

Comparison and analysis of quenching system in pyrolysis simulation device

XU Jiang*, CHENG Liang-liang, MA Yan-jie, TIAN Liang, JING Yuan-yuan,
SONG Bang-yong, YANG Li-bin

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

Abstract: The pyrolysis simulation comparison test of naphtha has been carried out on pyrolysis simulation devices with different quenching systems. By comparison and analysis of the product yields and coking amount, the results show that the cooling efficiency of pyrolysis simulation device is higher if the quenching water and the circulating gas products are in order injected into the pyrolysis gas, and the rapid quenching of the high temperature pyrolysis gas can be realized, the separation of between gas and liquid products is more sufficient, the burning duration is short, the amount of coke in pyrolysis furnace tube is less, and the simulation of industrial pyrolysis furnace is more accurate. The injection amount of quenching water can be adjusted according to different pyrolysis process parameters, which improves the operation controllability of the device. The end of the water injection pipe that inserts into pyrolysis furnace tube can be designed to be conical, and the water injection holes are uniformly arranged on the circumference of the bottom surface of the cone-shaped end portion, which can effectively restrain coking near the water injection hole, and help the pyrolysis simulation device to realize normal long-period operation.

Key words: pyrolysis; simulation device; quenching system; rapid quenching; water injection pipe; coking

乙烯装置生产的三烯(乙烯、丙烯、丁二烯)和三苯(苯、甲苯、二甲苯)是石油化学工业的基础原料,在石油化工中起着举足轻重的作用,同时乙烯产量是衡量一个国家石油化学工业发展水平的重要标志。据统计,世界上大约95%的乙烯和50%以上的丙烯是通过热裂解生产,而不断提升装置操作水平、确保生产过程的最优化也已成为乙烯生产的发展趋势之一^[1-3],因此需要热裂解模拟装置对工业裂解炉进行准确、灵活和快速地模拟,实现裂解炉工艺参数和运行状况的优化^[4-5]。

在热裂解模拟装置中,裂解炉管是操作温度最高的构件,炉管中交叉发生多种平行反应和连串反应,原料烃分子的一次反应主要生成乙烯、丙烯、丁二烯等目的产物,应促使一次反应充分进行;一次反应的生成物会继续发生二次反应生成分子质量较大

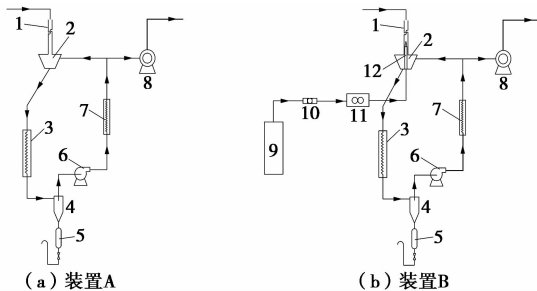
的液体产物甚至结焦生炭,二次反应不仅消耗原料、降低主产物收率,而且结焦生炭会恶化传热,堵塞设备,对裂解操作和稳定生产都带来极不利的影 响,应设法抑制其进行^[6-7]。而裂解炉之后的急冷器能够瞬间“冷却”裂解炉出口组分,以终止二次反应,同时尽可能分离出裂解气中的轻组分、重组分,并将裂解气中的水蒸汽冷凝下来,因此急冷器是热裂解模拟装置的重要设备之一,急冷器的结构设计和急冷效率已成为影响热裂解模拟装置模拟准确性的关键因素。本文中在具有不同急冷系统的热裂解模拟装置上进行石脑油裂解模拟对比试验,结果表明,热裂解模拟装置通过向裂解气依次注入急冷水和循环气体产品进行2次直接急冷,可实现高温裂解气的快速急冷且急冷水注入量小,气液相产物分离更充分,结焦量更小,提高了裂解炉模拟效果的准确性,同时

将注水管插入裂解炉管的一端的端部设计成圆锥形以及将注水孔设置在圆锥底面圆周上,可有效抑制注水孔附近结焦,实现裂解模拟装置正常长周期运转。

1 试验部分

1.1 试验设备与分析仪器

裂解模拟试验采用美国 KBR 制造的热裂解模拟装置 A(简称装置 A,下同),包括顺序连接的原料进料装置、裂解炉、产物急冷回收装置,由原料进料装置提供的原料油和水在裂解炉管中发生高温裂解反应,裂解产物经产物急冷回收装置分离成气液两相,并进行收集、分析和计量。该装置具有灵敏精确、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^[8]。其急冷回收装置结构如图 1(a)所示,包含一个依次由混合急冷器、间接急冷器、旋风分离器、气体循环泵、冷却器组成的气体产品循环急冷回路,出裂解炉管的高温裂解气与已冷却的循环气体产品在混合急冷器中混合实现急冷。



1—裂解炉管;2—混合急冷器;3—间接急冷器;4—旋风分离器;
5—裂解液相产物储罐;6—气体循环泵;7—冷却器;8—流量计;
9—水储罐;10—水过滤器;11—水质量流量计;12—注水管

图 1 热裂解模拟急冷回收装置结构对比

对比试验在热裂解模拟装置 B(简称装置 B,下同)上进行,装置 B 具有与装置 A 相同的原料进料装置和裂解炉,仅产物急冷回收装置结构不同,其结构如图 1(b)所示,包括一个与装置 A 相同的气体产品循环急冷回路和一个由水储罐、水过滤器、水质量流量计、注水管组成的急冷水直接急冷系统,注水管经混合急冷器内部中心竖直插入裂解炉管出口,插入一端的端部设有注水孔,将急冷水直接注入裂解炉管,高温裂解气在裂解炉管中先与急冷水直接接触实现快速急冷,出裂解炉管的裂解气与已冷却的循环气体产品在混合急冷器中混合而进一步急冷。试验所用分析设备如表 1 所示。

表 1 原料及裂解产物分析仪器表

仪器名称	型号	使用方法和标准	用途
密度测定仪	DMA4500 型	ASTM D4052, D5002	原料密度测定
馏程测定仪	NDI440 型	ASTM D86, D850	油品馏程测定
PIONA 分析仪	6890N	ASTM D6839, D6293	原料族组成分析
详细烃分析仪	7890	ASTM D6729	原料单体烃分析
高速炼厂气分	6890N	ASTM D2163, UOP539	裂解气全分析
全自动旋转带蒸馏仪	B/R 36/100	特殊定制	裂解液相产物分离
红外分析仪	1440 型	在线分析	烧焦气 CO、CO ₂ 分析

1.2 试验方法与原料物性分析

裂解模拟试验和对比试验的操作条件均为:原料油进料量为 90 g/h,水进料量为 49.5 g/h,进口压力 0.1 MPa,停留时间为 100 ms,裂解温度为 890℃,裂解模拟试验时间为 1.5 h,急冷水的注入量为原料油进料量的 1.0~1.5 倍,试验过程中,裂解气相经过气液分离和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。在试验完成后,通入由氮气和空气混合而成的烧焦气,对裂解炉管所结焦炭进行烧焦,其中空气量为 40 L/h,氮气量 10 L/h,通过红外分析仪分析并记录烧焦气中的 CO 及 CO₂ 浓度,当检测到的烧焦气中的 CO 及 CO₂ 的浓度从峰值下降到一条直线后烧焦结束^[9],从开始通入烧焦气至烧焦气中的 CO 及 CO₂ 的浓度为一条直线所持续的时间记为烧焦持续时间,裂解炉管的结焦量通过在烧焦持续时间段内红外分析仪的记录结果计算得到。

表 2 石脑油的物性数据

项目	石脑油	项目	石脑油
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.7127	ASTM D86/℃	
比重指数	65.65	IBP	31.70
平均分子量	97.95	FBP	165.50
碳质量分数/%	84.91	族组成(质量分数)/%	
氢质量分数/%	15.09	nP	33.67
硫质量含量/(μg·g ⁻¹)	135.00	iP	30.23
体积平均沸点/℃	99.36	N	27.60
芳烃指数	13.81	O	0.00
特性因数	12.30	A	8.45

石脑油是工业乙烯裂解装置常用的裂解原料,

因此本次裂解模拟试验以及对比试验均以石脑油为原料,其物性数据见表 2。所用石脑油的密度在 0.70 g/cm^3 左右,特性因数 12 左右,恩氏馏程 $30 \sim 170^\circ\text{C}$;族组成构成中直链烷烃质量分数在 30% 左右,易裂解的链烷烃(直链烷烃 + 支链烷烃)质量分数在 65% 左右,较难裂解的芳烃含量低,其各项物性参数都在国内乙烯装置常用石脑油物性的范围之内^[10],可以代表大多数乙烯装置常用的石脑油,其试验结果具有普遍性和可信赖的特点。

2 结果与讨论

在停留时间 100 ms、水油质量比 0.50、裂解温度 890°C 的条件下,分别在装置 A 和 B 上进行了石脑油裂解模拟试验,不同装置上裂解模拟试验的主要产物收率、结焦量对比见表 3、表 4。

表 3 不同装置上裂解模拟试验的主要产物收率

项目	装置 A	装置 B
裂解气进入间接急冷器时温度/ $^\circ\text{C}$	46.8	24.3
气相裂解产物体积/L	117.3	118.9
主要气相裂解产物收率/%		
乙烯	28.49	28.69
丙烯	14.62	14.82
丁二烯	5.82	5.87
C_5 及 C_5 以上	8.55	5.75
液相裂解产物质量/g	19.12	23.16
总物料平衡/%	93	97

表 4 不同装置上裂解模拟试验的结焦量

项目	装置 A	装置 B
裂解炉管进出口平均压差/kPa	1.7	2.3
烧焦持续时间/h	2.5	1.9
结焦量/g	1.31	0.93

由表 3 可知,在装置 A 上进行裂解模拟试验时,裂解气进入间接急冷器时温度达到 46.8°C ,仍需后续急冷器对裂解气进行进一步冷却;气相裂解产物中 C_5 及 C_5 以上的组分收率达到 8.55%,液相裂解产物质量仅为 19.12 g,说明一部分应冷却回收至裂解液相产物储罐的大分子产物仍以气相的形式存在,甚至被吸入气体循环泵中形成糊状油泥;整个试验总物料平衡也仅为 93%。而装置 B 对高温裂解气先后进行急冷水和循环气体产品 2 次直接急冷,裂解气进入间接急冷器时温度已降至 24.3°C ,

高温裂解气离开裂解炉管后即已实现了快速急冷,而且注入的急冷水对裂解产物进行了稀释,降低了裂解产物发生二次反应的机率;其气相产物中三烯收率略有增加, C_5 及 C_5 以上的组分质量分数低至 5.7%,液相裂解产物质量达到 23.2 g,说明 2 次急冷相结合冷却效率高,气液相产物分离更充分,气体循环泵中糊状油泥量减少,泵的维修次数和频率降低,同时整个试验过程总物料平衡更优。

由表 4 可知,与装置 A 相比,装置 B 的裂解炉管进出口平均压差因急冷水注水管竖直插入裂解炉管而变化不大,说明裂解产物仍可快速、顺利通过裂解炉管,可满足模拟工业裂解炉“短停留时间”的工艺要求^[11];裂解模拟试验和对比试验的原料、进料量、裂解温度、裂解炉、试验时间均相同,试验结束后通入相同量的烧焦气进行烧焦,相对于装置 A 装置 B 的烧焦持续时间更短,炉管结焦量明显减小,说明 2 次直接急冷结合实现了裂解气快速急冷,降低了高温裂解气发生二次反应甚至结焦的机率。同时在装置 B 上进行多次裂解模拟试验后发现,注水管注水孔附近易结焦甚至可能出现堵塞炉管的情况,这是由于裂解气流经注水孔区域时阻力增大,停留时间增长,发生了二次反应^[12-14]导致的,可将注水管插入裂解炉管的一端端部设计成圆锥形,高温裂解气经引流使系统阻力降低,而且将注水孔均匀设置在圆锥形端部的底面圆周上可实现充分混合传热,注水孔附近结焦量减小,可实现裂解模拟装置正常长周期运转。

3 结论

通过在具有不同急冷系统的裂解模拟装置上进行石脑油裂解模拟对比试验,对比分析裂解气进入间接急冷器时温度、主要气相产物收率、液相裂解产物质量、烧焦持续时间以及炉管结焦量,得出以下结论。

(1) 热裂解模拟装置通过依次向裂解气注入急冷水和循环气体产品实现裂解气的急冷,2 次直接急冷相结合冷却效率高,可实现高温裂解气的快速急冷,气液相产物分离更充分,气体循环泵中糊状油泥量减少,整个试验过程总物料平衡更优,提高了裂解模拟装置的准确性。

(2) 注水管插入裂解炉管对裂解炉管进出口压差影响不大,而且急冷水的注入对裂解产物进行了稀释,降低了裂解产物发生二次反应甚至结焦的

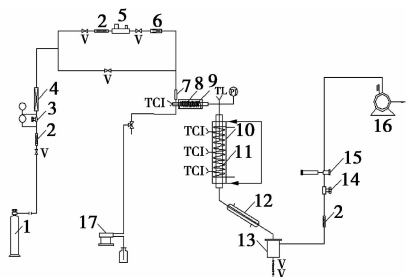
(下转第 182 页)

1.2 催化剂的表征

采用日本理学公司生产的 D/max-rC 型转靶 XRD 仪对催化剂的晶体内部原子或分子结构进行分析;采用德国 Bruker Tensor27 红外光谱仪对催化剂中物质的化学键和官能团进行分析;采用日本 JEOL 公司的 JSM-2010 扫描电镜对催化剂的表面形态进行分析^[9-10]。

1.3 实验装置及分析

在连续单管反应器中合成丙二醇丁醚,催化剂装填在直径为 20 mm,长度为 720 mm 的不锈钢反应管中段,上下分别填充石英砂和石英棉,加热炉为



1—气体钢瓶;2—过滤器;3—稳压阀;4—干燥器;5—质量流量计;
6—止逆阀;7—缓冲瓶;8—预热器;9—预热器加热炉;
10—反应器加热炉;11—反应器;12—冷凝器;13—气液分离器;
14—背压阀;15—手动取样器;16—实时流量计;17—加料泵
V—截止阀;S—三通转换阀;TCI—控温;TI—测温;PI—测压

图 1 连续反应装置示意图

三段立式加热,控制气体流量、原料进料速度和反应温度,反应区温度波动在 1℃ 以内。定期进行取样分析。实验装置如图 1 所示。

采用 GC-7700 气相色谱进行分析,条件为:Agilent 毛细管柱、检测器为 FID、载气为高纯氮、柱温 100℃、气化室 280℃ 及检测器 280℃。

2 结果与讨论

影响管式反应器条件主要有温度、压力、进料空速及原料进料比等因素,本文中首先以环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性为目标,考察单因素对管式反应合成的影响,然后进行正交试验,优化管式反应条件。

2.1 反应温度的影响

设定正丁醇与环氧丙烷摩尔比为 5:1、压力为 1.3 MPa、空速为 0.75 h⁻¹,在上述实验条件下考察温度对反应的影响,温度对环氧丙烷转化率和丙二醇丁醚选择性的影响见图 2 所示。

由图 2 可见,反应温度对反应结果影响较大,低于 140℃ 时,随着反应温度升高,反应速率加快,环氧丙烷的转化率明显提高;当温度高于 140℃ 后,随着反应温度的升高,环氧丙烷的转化率基本稳定;但丙二醇丁醚选择性随反应温度的升高略有下降,主要由于生成的丙二醇丁醚与环氧丙烷进一步反应生

(上接第 180 页)

机率,烧焦持续时间短,炉管结焦量更少;还可根据不同原料、进料量、裂解温度调节急冷水的注入量,提高了裂解模拟装置的可控性和灵活性。

(3)注水管插入裂解炉管的一端端部设计成圆锥形,而且注水孔均匀设置在圆锥形端部的底面圆周上,可有效防止注水孔附近结焦,裂解模拟装置可正常长周期运转。注水管结构设计合理、连结方式简单,易于制造焊接,方便拆卸检修。

参考文献

- [1] 郭珺,王玲玲.世界乙烯生产及技术发展趋势[J].石油化工技术与经济,2010,26(1):59-62.
- [2] 周丛,茅文星.拓展乙烯原料来源的研究现状[J].化工进展,2009,28(8):1313-1318.
- [3] 赵治峪,杨斌.综合优化实现裂解产物价值最大化[J].乙烯工业,2012,24(4):3-7.
- [4] 孔祥冰,张寰,宋帮勇.乙烯裂解炉模拟优化系统(EPLOS)在工业装置上的应用[J].计算机与应用化学,2010,27(7):885-889.

- [5] 王松汉.乙烯装置技术与运行[M].北京:中国石化出版社,2010:22-36.
- [6] 邹仁鑫.石油化工裂解原理与技术[M].北京:化学工业出版社,1981:19-38.
- [7] 王松汉,何细藕.乙烯工艺与技术[M].北京:中国石化出版社,2000:21-27.
- [8] 林泰明,胡具瞻.裂解制乙烯试验装置(BSPA)介绍[J].石化技术与应用,1998,18(2):66-67.
- [9] 付晓阳.一种在线监控烧除焦碳过程的方法:CN,03149863.9[P].2005-02-16.
- [10] 郭莹.乙烯原料优化途径的分析与展望[J].石油化工,2008,37(1):91-93.
- [11] 王红霞.乙烯裂解炉及急冷锅炉结焦抑制技术研究进展[J].石油化工,2012,41(7):844-852.
- [12] Froment G F. Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons[J]. Rev Chem Eng,1990,6(4):293-328.
- [13] Kopinke F D, Zimmermann G, Nowak S. On the mechanism of coke formation in steam cracking-Conclusions from results obtained by tracer experiments[J]. Carbon,1988,26(2):117-124.
- [14] Kopinke F D, Zimmermann G, Reyniers G C, et al. Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha;2. Paraffins, naphthenes, mono-, di-, and cycloolefins, and acetylenes[J]. Ind Eng Chem Res,1993,32(1):56-61. ■