

蒸汽裂解制乙烯的发展趋势

万书宝, 贺德福

(大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714)

摘要: 综述了蒸汽裂解制乙烯的原料构成现状和发展趋势, 从乙烯装置大型化、长周期运转、节能降耗、提高生产灵活性和炼化一体化等方面论述了蒸汽裂解制乙烯技术的发展趋势。

关键词: 乙烯; 节能; 蒸汽裂解; 大型化; 长周期

中图分类号: TQ221.211

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2009)06-0006-05

Trend of development of ethylene production by steam cracking

WAN Shu-bao, HE De-fu

(Daqing Petrochemical Research Center, Daqing 163714, China)

Abstract: The compositions of materials for producing ethylene by steam cracking and its developing trend are discussed. In terms of the large-scale industrialization, long-term operation, energy saving, improvement of production flexibility, and refining-chemical integration in the ethylene unit, etc., the developing trend of producing ethylene by steam cracking is also presented.

Key words: ethylene; energy saving; steam cracking; large-scale; long-term

乙烯是石化工业的龙头产品, 是生产有机原料的基础, 其生产规模、产量、技术都标志着一个国家石化工业的发展水平。近20年来, 世界乙烯生产能力增长迅速, 1980年乙烯产能为48 561 kt/a, 乙烯产量为34 020 kt, 2005年乙烯产能增加到117 330 kt/a, 乙烯产量增加到104 459 kt。1980—2005年乙烯年均增长率3.6%。其中北美和西欧乙烯产能增长率只有2.5%, 中东地区乙烯产能年均增长率高达13%。北美产能所占比例由40%减小到33%, 西欧由29%减小到21%, 而同期亚洲的东南亚和印度乙烯产能所占比例相应由16%增加到27%^[1]。

目前, 乙烯蒸汽裂解工艺已相当成熟, 现有乙烯装置也通过各种先进技术和流程的组合, 不断地进行技术优化。当前世界乙烯蒸汽裂解技术的发展方向仍然是继续向低能耗、低投资、大型化和延长运转周期方向发展。

1 裂解原料状况及发展趋势

1.1 原料构成

裂解原料种类对乙烯收率有重要影响, 由于原料费用占乙烯生产成本的70%~75%(以石脑油和轻柴油为原料), 而乙烯成本又直接影响其下游产品的成本, 因此如何优选原料倍受乙烯生产者的关

注^[2]。世界乙烯的原料结构见表1。

表1 世界乙烯原料的构成 %

年份	石脑油	乙烷	丙烷	丁烷	轻柴油	其他
1995	52.4	27.6	9.4	6.3	—	—
1997	51.5	27.9	8.0	3.1	6.9	2.6
2002	46.0	34.0	9.0	4.0	5.0	2.0
2005	53.0	28.0	8.0	4.0	5.0	2.0
2006	54.3	27.2	7.5	4.2	4.8	2.0
2007	53.5	27.6	7.2	4.5	4.5	2.7

1.2 原料开发趋势

随着乙烯产业的迅猛发展, 裂解原料研究开发和优化越来越被各大乙烯生产商所普遍重视。乙烯装置原料的应用重点体现在乙烯原料柔性化策略、炼油化工一体化得到进一步发展和开发生产优质的乙烯原料。因此乙烯原料开发的总体趋势是: ①利用劣质原料生产优质的裂解原料; ②加大重质原料的改质力度; ③追求较强的原料灵活性; ④合理配置优质原料资源。

2 蒸汽裂解技术发展趋势

2.1 装置规模大型化

为了提高装置的经济性, 现代乙烯技术追求装置规模大型化, 以便降低运行成本, 提高企业的经济

效益和市场竞争力的。

2.1.1 裂解炉大型化

由于裂解炉占乙烯装置投资的25%~30%,因此,为了适应乙烯装置大型化的技术发展趋势,各乙烯技术专利商纷纷推出新的大型化裂解炉。裂解炉大型化减少了各裂解装置所需的炉子数量,一方面降低了单位乙烯投资费用,减少了占地面积;另一方面裂解炉台数减少使散热损失下降,节约了能量,方便了设备操作、管理,降低了乙烯的生产成本和维修等费用。目前运行的单台气体裂解炉最大生产能力已达到21万t/a,单台液体裂解炉最大能力达到18万~20万t/a。各乙烯专利商正在着手推出30万t/a级的裂解炉型^[2]。

2.1.2 压缩机大型化

压缩机和透平机械是乙烯装置中除裂解炉之外投资最大的设备。世界乙烯设备生产商为了适应乙烯装置大型化的发展趋势,设计生产了大型单系列压缩机和透平机械。压缩机和透平机械大型化主要是解决机壳尺寸、透平功率和转速的限制,以及轴承的跨度限制等关键技术难点,实现单系列装置最大化生产能力。目前,世界上生产乙烯装置压缩机的主要厂家有美国的克拉克(Clark)公司、爱里奥特(Elliott)公司、意大利的新比隆(Nuovo Pignone)公司、

德国的德马格(Demag)公司、日本的三菱重工(Mitsubishi)公司和瑞士的苏尔寿(Sulzer)公司等。世界最大的乙烯压缩机生产商爱里奥特公司成功地推出功率大于900 MW的大型透平机和单线功率52~61 MW裂解气压缩机。

2.1.3 塔器和换热器大型化

以往乙烯装置中的塔,多数采用浮阀塔,也有少数用筛板塔。为了适应装置规模大型化的发展趋势,现在多数已采用填料塔或高效塔盘。高效塔盘具有高流量、高效率 and 低压降的特点,处理能力比常用塔盘高40%~60%。为了满足能力的要求,在大型化设计中,最重要的技术之一是分离系统流程进一步优化,同时采用低压精馏技术可以减少回流量及塔板数,从而减小塔器的尺寸和重量。在乙烯装置扩能改造中,一般将浮阀塔改为填料塔,能力提高20%以上,阻力降50%以上。

为了适应装置规模大型化的发展趋势,换热器可以采用多壳程结构,或者采用高效换热管。由UOP公司开发设计的高效换热管,传热系数比一般光管高4~6倍。高效换热管技术使换热器的热效率明显提高,并已用于乙烯装置,如进料激冷器、脱甲烷塔和乙烯精馏塔再沸器、脱甲烷塔冷凝及乙烷塔和乙烯塔冷凝器等装置。

(上接第5页)

地区采用直立炉的方案加工利用5.85亿t煤炭的目标,大约需要投入4000亿元的资金,这远小于2020年前国家规划的搞煤炼油项目的投资。目前国内一些大的企业集团仅对煤炼油等项目的规划资金就已超过了这个数字(如神华集团的规划投资已超过2700亿元),再加上对大型煤制甲醇、二甲醚、烯烃等项目的投资就更多了,因而需要国家统一规划,将部分资金转入直立炉煤炭加工利用系统中,做到合理、有效、适时的投入。

(4)关于环保和水资源的问题。建设现代化的能源化工企业,需要严格按照国家的环保标准要求,做到“三同时”。由于直立炉系统不存在加煤和出焦的煤尘污染,干馏气体经脱硫等净化处理后综合利用,因此只要投入必要的环保资金,重点治理水体污染,优化工程设计,就能实现建设技术先进、环境友好的绿色环保企业的目标。

水资源短缺是“三西”地区的一个比较严峻的现实问题。直立炉在干馏过程中不消耗水,甲醇生产的工艺过程也不消耗水,主要是冷却过程、特别是动

力系统,需要大量的冷却水,为此在该地区应大力推广使用空冷器,尽量减少循环水冷却塔造成的水分蒸发,同时工艺过程的排水和循环水及锅炉系统的排污水也要集中回收处理,采用生化和膜处理等先进工艺,将水资源的利用率提高到95%以上。

(5)要实现2020年在“三西”地区采用干馏工艺加工利用5.85亿t煤炭的目标,须由国家和地区有关部门统一规划,合理布局,有计划的分步实施,最终形成该地区煤炭加工和输出能源的统一网络和运营系统。

4 结语

神府-东胜地区的长焰煤是世界上少有的优质矿产资源,它既是煤炭又是不可忽视的石油资源。该煤种在我国分布较广,在新疆、宁夏、甘肃、云南、黑龙江等地均有较大的储量,如何充分地利用好它,是值得业界和有关政府部门认真研究和探讨的问题。解决好这个问题,对促进我国煤化工事业的健康、合理、有序、多元化的发展,保障国家能源的安全供应和社会的和谐发展,都有着重要的现实意义。■

2.2 实现长运转周期

乙烯的发展对装置的安全性能有了更高要求,促使乙烯技术向着稳定生产操作、延长装置运行周期、减少各种非计划停车和机械故障性减产的方向发展。生产稳定和运行周期的延长可减少产品损失,有效降低物耗、能耗以及维修费用,降低乙烯的生产成本。

为延长乙烯装置运行周期,关键有以下几个方面:①压缩机、透平机械、泵、换热器等关键设备增加连续运转时间;②保证结焦和降黏系统长周期运行;③运转中考虑催化剂使用寿命、设备结垢等因素。

2.2.1 结焦抑制技术

乙烯装置裂解炉炉管结焦是影响裂解炉平稳运行的重要因素之一,它会使炉管管壁热阻增大,热传导率降低,使裂解过程能耗增大,壁温升高,炉管寿命缩短。同时,焦垢会使炉管内径变小,物料流动过程压力降增大,甚至堵塞管道,使运转周期缩短,产量受到限制。目前,国内外采用的结焦抑制技术主要有添加结焦抑制剂、炉管内表面的预处理和开发光洁度更高的特殊材料的炉管^[3]。

(1) 添加结焦抑制剂

在裂解原料或稀释蒸汽中加入结焦抑制剂,主要是含硫的化合物,以钝化炉管表面,减少自由基结焦的有效表面积,在管表面形成氧化层,延长炉管结焦周期。近几年,传统的添加结焦抑制剂技术也有很大进展。美国 Tetra 公司开发的一种含有乙酸钙、碳酸钾和硼酸铵的结焦抑制剂,可使裂解炉运行周期由 40 d 提高到 180 d 以上。Phillips 公司开发的 CCA/500 化学抑制剂,据称可使运转周期延长 2~8 倍。Nalco/Exxon 开发了名为 Coke-Less 新一代有机磷系结焦抑制剂,具有投资低、增加炉管运行周期等特点,该公司还开发了硫化物和磷化物按一定比例混合的抑制剂^[4]。

(2) 炉管表面涂层

国外许多公司在辐射段炉管的内表面喷涂特定的涂层来抑制和减少结焦,延长运转周期,在这方面取得显著成果的主要有 WestaimSEP 公司的 Coat alloy 技术、美国 Alon 表面技术公司的 Alcropsles 技术、Shell 公司和日本 DaidoSteel 公司合作开发的炉管涂覆技术、Technip Benelux 公司和 ELF Atochem 公司合作的炉管涂覆技术。这些涂覆技术均能大幅度延长炉管寿命和运转周期。目前 SRP 的 Coat alloy 技术已陆续在北美和欧洲的乙烯装置上进行了工业应用,并准备应用到亚洲的乙烯装置中。Shell 公司已经

在该公司某些乙烯装置中采用炉管涂覆技术。美国 ALON 表面技术公司的 Alcropsles 技术已经得到了广泛运用。美国 CONDEAVista 公司建在西湖的裂解装置上在炉管内表面采用了 Al/Cr/Si 双扩散涂层,扩散涂层的元素深深地扩散到基材合金之中,从而在基材的表面形成新的合金。经过 14 个月的运转,乙烷生产乙烯的转化率从通常的 65% 提高到 70%,运转周期由 30 d 增加到 60 d 以上,生焦量大大减少。SK 公司开发的 PY-COAT 涂层技术是在线涂层,定期涂层,新旧炉管均可使用,对后系统无影响^[5]。

(3) 新型炉管材料

EXXON/MOBIL 化学公司正在和 Oakridge 国家实验室研究开发新型炉管材料。该新材料的炉管在表面上有一层 3.2 mm 厚的铝化物覆盖层,在炉管生产过程中,通过共挤出、共铸造把铝化物掺入到炉管中。

S&W 公司和 Linde 公司正在开发一种不结焦的“陶瓷裂解炉管”,可以从根本上避免炉管结焦。法国石油、天然气研究中心(IFP)和加拿大的 Nove Chemicals 公司合作开发了一种陶瓷炉,可在高温下转化,而不催化结焦,另外这种炉子可使乙烷生成乙烯的转化率高达 90%,并具有相当高的选择性。

2.2.2 减少结垢技术

由于设备生产技术的进步,转动设备和静止设备的操作可靠性都大大提高,设计上也考虑了多年连续操作,在长周期运转中,工艺设备的结垢问题显现出来,成了影响装置“安稳长满优”运行的难点。辐射段炉管结垢、再沸器结垢和催化剂结垢可以通过设置备用设备和清除污垢加以解决,但急冷油塔和压缩机结垢都是由聚合物逐渐积累形成的。因此,生产中防止设备结垢,保证长周期稳定运行已提到重要日程。

(1) 阻聚剂技术

向急冷油中注入阻聚剂,可避免急冷油塔结垢。近年来,国内外的公司以及研究单位不断研究开发出了高效阻聚剂。这些阻聚剂具有 2 个明显特点:一是复配。除阻聚成分外,还添加分散剂、缓蚀剂、钝化剂等;二是高效。在对结焦机理充分研究基础上,采用了完全新的配方,提高了组分间协同效应及配伍性。因此,生产中高效阻聚剂性能明显提高,用量减少^[6]。

(2) 裂解气压缩机的注水技术和喷涂衬里技术

由于裂解气中含有苯乙烯和丁二烯等易聚物质,在较高的温度下易聚合结垢,影响压缩机的生产

能力,甚至造成计划外停车。传统的延缓结垢措施是向压缩机中注入洗油,在叶轮和气体流道表面形成一层油膜,使聚合物不易粘附于流道表面,或减轻粘附作用。但随着操作时间的延长,仍会发生聚合结垢问题,连续运转的时间很难达到2年以上。Demag公司开发了向裂解气压缩机中注水的技术,通过水的汽化吸收裂解气的热量,与注油相比可使裂解气的段间排出温度降低 10°C 左右,从而避免了发生聚合结垢,保证压缩机的长周期运转,这一技术已得到了很多厂家的认同,国内已有3个乙烯装置采用了注水技术。为了防止压缩机结垢,美国开发了一种喷涂衬里技术,在叶轮和裂解气流道的表面,喷涂一层由聚四氟乙烯和其他添加剂组成的涂层,像不粘锅一样,整个涂层包括与金属的粘合层、中间层和光滑的表面层,可以防止聚合物的粘结。目前该技术已在杜邦公司的乙烯装置上使用,据说寿命可以达到15年。喷涂这种涂层的费用约15万美元,可以在大修中实施。

2.3 乙烯节能技术

乙烯装置能耗主要集中在裂解系统中裂解炉、压缩系统和制冷系统中裂解气压缩机、乙烯压缩机、丙烯压缩机的能耗、分离系统急冷和脱甲烷塔、乙烯精馏塔和丙烯精馏塔的能耗等。乙烯装置的节能技术关键是使用最少的裂解原料和燃料,得到最大收率的目标产品,最大限度地回收裂解余热,并将回收热量合理分配到压缩、深冷、精制各工段,优化装置蒸汽系统,合理利用蒸汽等级,节约能量,并可能向界区外输送能量^[7]。

2.3.1 提高裂解炉的热效率

裂解炉是生产的关键,其燃料消耗是乙烯装置最大的能量消耗,占能耗的80%,而80%的机泵功耗是由裂解炉回收高压蒸汽供给。现代技术的新型裂解炉,热效率均在94%以上,烟道气排放温度为 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 或更低。促使裂解炉的热效率提高的主要措施是:

(1)将原料烃进入对流段时温度降至 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$,从而降低烟道气在加热原料烃以后的出口温度。充分利用对流段加热工艺介质,增加对流段排管或加大对流段传热面积,回收余热。

(2)降低裂解炉燃烧空气过剩量。空气过剩量每降低10%,燃料消耗可减少1.5%~2.4%,为了保证燃烧合理,需要选择最佳空气过剩率。

(3)使用新型保温材料。使用陶瓷纤维与可塑性耐火材料等新型绝热材料可减少损失20%左右。

美国鲁姆斯(Lummus)公司就采用氧化铝、氧化硅熔融喷丝加工成的陶瓷纤维作为炉衬的整体结构材料。

(4)使用新型炉管材料。为了满足裂解强度,提高收率、节约能量,目前,已采用HP-40、Incoloy 802、HP-5W等可耐较高温的炉管材料。

(5)优化工艺条件。在裂解工艺上可以适当提高裂解起始温度,增加裂解炉空气预热系统。采用调整烃分压等条件来提高单位能耗的乙烯产量。

(6)提高汽油分馏塔釜的温度,回收较高位热能的热量,达到节能效果。

(7)采用二级急冷技术,提高能量利用率,改进急冷锅炉的结构,节约投资。

2.3.2 降低压缩机能耗

乙烯装置中的裂解气压缩机、丙烯制冷压缩机、乙烯制冷压缩机是装置的关键设备,其能耗占总能耗的20%(AGO裂解)~40%(乙烷裂解)。因此提高压缩机效率和运行可靠性,减少压缩机能耗是降低乙烯装置生产成本、保证装置“安稳长满优”运行的一个重要方面。除了已有措施,如提高有效系数、增加压缩段数、减少段间压降外,更要求压缩机叶轮形状能最大限度地提高气体压缩效率,同时使气体在压缩机内部流动过程中压力损失降至最小程度,从而使输送气体的能耗进一步降低,提高压缩机效率。

2.3.3 优化分离系统

目前乙烯装置的分离系统全部采用深冷分离。因此,减少整个深冷分离区的冷量需求、合理利用各种能量是乙烯分离系统节能的关键。各乙烯生产专利技术将各种节能技术进行组合,并针对不同的裂解原料,开发了不同的乙烯分离流程。主要分离单元节能技术有:

①降低精馏分离塔(特别是低温分馏)的操作压力,以增加分离组分相对挥发度,从而减小回流比,降低塔釜温度,节约能量。

②精馏塔设置中间冷凝器与中间再沸器。这对于脱甲烷塔、脱乙烷塔等温度梯度大的塔较有价值。乙烯塔中设置中间再沸器,可用热水代替蒸汽加热来节省能量。节约能量相当于汽提塔能耗的17%,或相当于制冷总能耗的6%,而其增加的设备费可在一年内收回。

③分馏系统配置热泵回收余热,可减少加热用蒸汽40%~80%。

④采用新型高效塔板,降低回流比,节能20%。

⑤采用高通量换热器,可降低制冷压缩机功率,

并可用低品位热源进行加热。

⑥分馏分凝器技术具备宽敞的气液通道,并在底部设一气液分离罐。各种不同介质的冷剂按温度等级的高低依次由下向上排列,通过分馏冷凝器而为其提供冷量。能在较小的温差下冷却分离,从而提高了分离效率,节省能量。

⑦在乙烯装置上利用红外线检测设备与管网的漏损,既可提高检查的效率与可靠性,又起到了节能的作用。

2.3.4 采用燃气轮机

乙烯装置节能的主要措施之一是采用燃气轮机。燃气轮机具有体积小、质量轻、启动快、少用或不用冷却水等优点,在乙烯装置中,可能用燃气轮机驱动裂解气压缩机或丙烯、乙烯冷冻压缩机,也可以驱动发动机。燃气轮机可以使用多种燃料进行运转,包括气体和液体燃料,而且能长期稳定运转。燃气轮机排出的烟气温度约 500℃,氧摩尔分数约 16%,可作为裂解助燃空气,透平的高温排气用作裂解炉的助燃空气并回收显热,可以大幅度地降低装置的能量消耗^[8]。

2.4 急冷油系统的黏度控制技术

用裂解气作为重燃料油汽提塔的汽提介质与用蒸汽汽提相比,可节省能耗,提高急冷油塔的塔釜温度,减小设备尺寸。特别是能有效控制急冷油的黏度,避免因黏度升高而引起的操作困难。

2.5 分离流程系统优化

各乙烯技术专利公司根据单元节能技术的进展情况,采用先进的技术组合和优化组合,提出了适合不同裂解原料的分离流程。将一些简单但却十分可靠的单项技术相结合,以显著减少整个深冷分离区的冷量需求,使得流程结构紧凑,直接体现了设计的经济性。

2.6 提高灵活性

提高灵活性是为了适应原料和产品市场变化。主要体现在乙烯原料优化和下游产品配置方案等方面。

2.6.1 提高乙烯原料灵活性技术

为了降低成本,国外公司优化乙烯原料的做法是根据市场调节原料构成,尽量采用低价原料。为此乙烯装置必须具有足够的灵活性,以适应原料的多样化。国外公司为提高竞争力大多数采用使乙烯装置具有原料灵活性的方法。

提高裂解炉对原料的适应性,一方面可减少原料供应不稳定和市场价格波动等因素的影响,另一

方面可选择和使用当时价格相对便宜的原料,同时还可根据下游产品市场的需求采用相应的原料,降低乙烯产品成本,增加下游产品的收益。但裂解炉可裂解原料的范围越宽,相应炉子的投资也会越大。

2.6.2 提高产品灵活性

由于下游产品波动较大,乙烯联合装置的产品方案灵活性也得到世界石化公司的重视。采用灵活的下流产品配置,可使装置操作更具灵活性。

2.7 炼油化工一体化技术

炼油厂与乙烯厂的有机结合,可以实现原料和产品互供,优化乙烯原料,显著提高企业的经济性。炼厂的拔头油、石脑油、液化气、炼厂干气等是乙烯裂解的良好原料,通过优化原料配置可减少乙烯原料消耗;同时,乙烯裂解装置副产的氢气和甲烷气,可返回炼厂作为优质的氢源或制氢原料,减少石脑油制氢的原料消耗。炼化一体化装置可提高企业的生产灵活性,提高对市场的应变能力,从而提高企业的竞争力^[9]。

3 结语

未来我国乙烯产业将进入一个新的发展时期,然而,当今世界原油的短缺以及环保法规的日益严格将在一定程度上制约我国乙烯产业的发展。为此,今后我国乙烯产业的发展要注重向大型化、炼化一体化、集约化和基地化方向发展,并依靠技术进步,扩展乙烯原料来源;同时加大对外开放,吸引外国资源、资金和技术,促进我国乙烯产业健康发展。

参考文献

- [1] 李涛. 乙烯生产原料的发展状况分析[J]. 石油化工技术经济, 2005(5): 11 - 17.
- [2] 王红秋. 乙烯蒸汽裂解技术的发展趋势[J]. 乙烯工业, 2005, 17(4): 8 - 11.
- [3] 李国威, 杨利斌, 田亮. 乙烯裂解炉的结焦及其抑制技术[J]. 石化技术与应用, 2007, 25(1): 75 - 79.
- [4] 江林. 乙烯裂解炉结焦抑制剂技术进展[J]. 当代石油化工, 2002, 11(3): 35 - 38.
- [5] 李昌力. 缓和结焦方法[J]. 乙烯工业, 2004, 16(1): 61 - 66.
- [6] 陈华. 延长裂解炉运行周期问题探讨[J]. 乙烯工业, 2004, 16(3): 48 - 55.
- [7] 李立新, 张永新, 吴浩. 乙烯装置减缓结焦结垢技术及其应用评述[J]. 化工进展, 2003, 22(9): 929 - 931.
- [8] 王国清, 曾清泉. 裂解技术进展[J]. 化工进展, 2002, 21(2): 92 - 96.
- [9] 吴启龙, 房广信, 吴浩. 蒸汽裂解原料优化[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(9): 45 - 49. ■