

乙烯原料裂解产物收率的影响因素分析

许江,程亮亮,田亮,景媛媛,穆珍珍,宋帮勇,杨利斌
(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:通过系列常用乙烯原料的单独裂解和共裂解试验,对比分析了原料物性、裂解方式、掺混比例、裂解温度对裂解气/液相产物收率的影响。结果表明,原料的物性对产物收率影响最大,裂解方式次之,在原料和裂解方式均不易改变的情况下通过调节裂解温度改变目标产物收率比调节原料掺混比例更为可行。同时在选择裂解原料时,不但要考虑其产物分布和目标产物收率,还应重视副产品的综合价值。为提高石脑油裂解产物综合经济效益,可在低裂解温度(890℃)下掺入10%~20%的甲基环己烷进行共裂解。

关键词:裂解;产物收率;气相产物;烯烃;液相产物;裂解汽油
中图分类号:TQ203.8 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-4320(2014)12-0131-04

Analysis on the factors affecting the pyrolysis yield of ethylene feedstock

XU Jiang, CHENG Liang-liang, TIAN Liang, JING Yuan-yuan, MU zhen-zhen,
SONG Bang-yong, YANG Li-bin

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

Abstract: The effects of material properties, way of pyrolysis, blending ratio, pyrolysis temperature on pyrolysis gas/liquid product yield are studied through a series of pyrolysis and co-pyrolysis tests of commonly used ethylene feedstocks. The results show that materials physical properties have the greatest influence, which is followed by the way of pyrolysis. When the material and way of pyrolysis are not easily changed, adjusting the pyrolysis temperature is more feasible than adjusting the blend ratio to change the target product yield. At the same time, choosing pyrolysis feedstock should not only consider the product distribution and the target product yield, but also focus on the integrated value of by-products. Meanwhile, at low pyrolysis temperature (890℃), co-pyrolysis of naphtha and 10%~20% of methyl cyclohexane can improve the overall economic efficiency of naphtha pyrolysis products.

Key words: pyrolysis; product yield; gas product; olefins; liquid product; pyrolysis gasoline

烃类裂解产物一般分布在气液两相,气相产物中除了主要含有乙烯、丙烯、丁二烯等不饱和烃外,还含有甲烷、氢气、1-丁烯、异丁烯等重要的下游产品原料,液相产物主要是富含芳烃的裂解汽油以及少量裂解燃料油,裂解汽油经过加氢精制后可作为高辛烷值汽油组分也可用于萃取苯、甲苯、乙苯、二甲苯等化工原料^[1-4]。

裂解气/液相产物分布以及产物收率不但决定了裂解原料和燃料的消耗量、产物的产量,还对后续热回收系统、分离系统的设计、产物的综合利用以及经济性有很大影响^[1-4]。而不同的原料、不同的裂解方式或不同的操作条件均可以得到不同的产物分布,因此研究裂解产物收率分布随原料性质、裂解方式、裂解条件的变化趋势显得尤为重要。

1 试验部分

1.1 试验设备与方法

裂解试验采用美国KBR制造的实验室蒸汽热裂解装置,装置为模块化设计,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^[5]。裂解试验稳定时间为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,试验数据用装置附带的专门软件进行处理。本文中气相产物中丁二烯组分以外的其余C₄组分称为抽余C₄。取部分裂解液相样品加入适量的无水硫酸钠脱水后进行模拟蒸馏,将其C₅~205℃的馏分视为裂解汽油,>205℃馏分视为裂解燃料油。所用分析设备如表1所示。

表1 裂解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
高速炼厂气分析仪	6890N	ASTM D2163, UOP539	裂解气全分析
红外分析仪	1440型	在线分析	烧焦气CO & CO ₂ 分析

1.2 试验原料及其物性分析

从表 2 可以看出,原料的物性差异主要体现在密度和族组成上。依照密度、平均分子质量、馏程的不同划分,轻柴油属于重质乙烯原料,拔头油、油田轻烃、丙烷属于轻质乙烯原料,石脑油介于二者之间;而从族组成上看,拔头油、油田轻烃、丙烷的易裂解链烷烃(直链烷烃 + 支链烷烃)质量分数远高于其环烷烃、芳烃的质量分数,且单体组分主要分布在 C₄ ~ C₆ 上,石脑油链烷烃质量分数 63.9%,略低于国际上用作裂解原料的石脑油链烷烃要求(≥65%),环烷烃、芳烃质量分数分别为 27.60%、8.45%,单体组分主要分布在 C₆ ~ C₉ 上,而轻柴油单体组分主要分布在 C₈ ~ C₉ 上,依照乙烯原料族组成的合理性排序,拔头油、油田轻烃、丙烷优于石脑油,石脑油优于轻柴油。试验用的甲基环己烷为分析纯试剂,由国药集团化学试剂有限公司生产,分子质量为 98.19。

表 2 5 种常用原料的物性

项目	原料名称				
	轻柴油	石脑油	拔头油	油田轻烃	丙烷
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.8104	0.7127	0.6532	0.6484	
比重指数	40.98	65.65	87.73	84.93	
平均分子质量	208.0	97.95	76.24	73.75	43.74
碳质量分数/%	86.18	84.91	84.02	84.65	82.53
氢质量分数/%	13.82	15.09	15.98	15.35	17.47
芳烃指数	22.65	13.81			
特性因数	12.09	12.30			
IBP ~ FBP/℃	159.8 ~ 306.0	31.7 ~ 165.50			
族组成(质量分数)/%					
nP		33.67	18.24	47.64	82.08
iP		30.23	60.52	39.19	0.00
N		27.60	19.09	10.73	0.00
O		0.00	0.03	0.45	17.92
A		8.45	2.12	1.99	0.00

2 结果与讨论

2.1 原料的物性对裂解产物收率的影响

原料性质不同,直接影响到各种产品的收率、生产装置的稳定操作、生产成本以及投资效益的发挥。为了考察原料的物性对裂解产物收率的影响,本文中按照原料从重到轻依次选择了轻柴油、石脑油、拔

头油、油田轻烃、丙烷 5 种常用的乙烯原料开展裂解试验,对比分析其气相、液相裂解产物收率。原料性质及主要裂解产物收率见表 3。

表 3 5 种常用原料的主要裂解产物收率

项目	原料名称				
	轻柴油	石脑油	拔头油	油田轻烃	丙烷
操作条件					
水油质量比	0.55	0.55	0.55	0.50	0.50
裂解温度/℃	890	890	890	890	890
气相产物收率/%					
甲烷	12.04	12.98	16.15	17.82	19.97
三烯	47.72	49.10	51.37	54.06	50.24
抽余 C ₄	3.48	5.98	8.26	7.56	1.95
液相产物收率/%					
	31.76	26.18	17.63	13.79	2.23

随着原料由重逐渐变轻,气相产物中甲烷质量分数逐渐升高,三烯(乙烯 + 丙烯 + 丁二烯,下同)收率逐渐升高。丙烷裂解气相中甲烷占到了将近 1/5,比轻柴油裂解甲烷收率高 8% 左右,而且丙烷裂解三烯收率略低,这是由于丙烷裂解主要生成乙烯和丙烯,丁二烯生成量很小,同时 890℃ 下丙烷裂解转化率有限导致的。而抽余 C₄ 收率拔头油、油田轻烃均高于石脑油,这是由于其裂解深度不够,保留了较多的 C₄ 烃所致。石脑油的抽余 C₄ 质量分数为 5.98%,而丙烷裂解后抽余 C₄ 质量分数很小,仅为 1.95%。随着原料由重逐渐变轻,液相产物收率逐渐降低,轻柴油裂解液相产物收率(31.76%)约为丙烷液相产物收率(2.23%)的 14 倍,石脑油裂解液相产物收率(26.18%)约为油田轻烃液相产物收率(13.79%)的 2 倍。结合物性数据可知,轻质原料裂解产物主要分布在气相,液相产物很少,重质原料裂解产物分布在气液两相,气/液相产物收率比约为 8:2,族组成对裂解产物收率影响较大,链烷烃质量分数越高三烯收率越高,环烷烃质量分数越高液相产物收率越高。

乙烷、丙烷等轻质原料的原料成本仅为石脑油的 30% ~ 40%,而且烯烃收率高,副产品很少,工艺较简单,相对的投资较少,因此北美和中东地区凭借丰富廉价的乙烷资源,在国际市场上极具竞争力^[6]。以石脑油为原料生产乙烯、丙烯,原料成本高且烯烃收率低,在市场竞争中处于劣势,但是与乙烷、天然气裂解相比,石脑油裂解还可以生产丁二烯、苯、甲苯、裂解 C₄、裂解汽油等一系列副产品,这

些产品价格较高,市场需求也较大,对其进行有效利用可使乙烯成本降低 1/3 或更多^[7-8]。因此选择裂解原料时,还应重视副产品的综合价值^[9-11]。

2.2 裂解方式对裂解产物收率的影响

石脑油单独裂解气相产物收率高(约为 74%),但其中乙烯、甲烷等低附加值产物所占比例大,而液相产物(主要是裂解汽油)附加值高但收率低(26.18%),考虑到共裂解无论在改进选择性或者调整副产物收率等方面都有一定作用^[12-14],而原料中环烷烃质量分数越高液相产物收率越高,因此进行了甲基环己烷与石脑油(1:1)的共裂解试验,其产物收率与石脑油单独裂解对比见表 4。

表 4 不同裂解方式下裂解产物收率对比

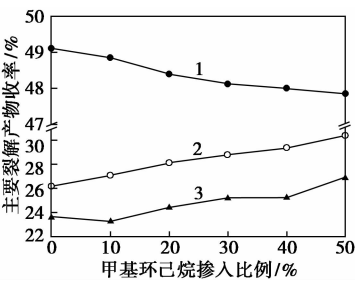
项目	原料名称			
	石脑油	石脑油	石脑油+甲基环己烷(1:1)	石脑油+甲基环己烷(1:1)
操作条件				
水油质量比	0.55	0.55	0.55	0.55
裂解温度/℃	890	900	890	900
气相产物收率/%				
甲烷	12.98	13.82	11.97	12.91
三烯	49.10	50.82	47.85	49.33
抽余 C ₄	5.98	5.36	4.61	4.18
液相产物收率/%				
C ₅ ~ 205℃	23.65	21.60	26.94	23.72
>205℃	2.53	2.32	3.45	4.29

在相同的裂解条件下,加入甲基环己烷后裂解气相产物中甲烷、三烯、抽余 C₄ 均降低,液相产物中裂解汽油、燃料油均增加,裂解汽油增幅更为明显。由于加入甲基环己烷后族组成结构中环烷烃比例大幅提高,体系中有更多的环烷烃参与发生开环分解反应生成丁二烯,丁二烯在裂解气相中的浓度有所提高,而环烷烃对链烷烃的裂解有抑制作用,导致乙烯、丙烯浓度有所降低,其下降幅度大于丁二烯增加幅度,因此总体上三烯收率略有降低。同时环烷烃脱氢比开环要容易,脱氢生成芳烃的反应也优先于开环生成烯烃的反应^[12-15],因此共裂解的液相产物收率提高 17% 左右。在石脑油中加入环烷烃进行共裂解,可在三烯收率略有降低的前提下大幅提高裂解液相收率,提高了石脑油资源的利用效率,其可操作性高,对现有的裂解装置及后分离装置可不做改造。

2.3 掺混比例对裂解产物收率的影响

共裂解原料的不同掺混比例也会对产物收率产

生一定影响,本文中进行了甲基环己烷掺入石脑油的比例分别为 10%、20%、30%、40%、50% 的共裂解试验,试验条件为停留时间 100 ms、水油质量比 0.55、裂解温度 890℃,不同掺混比例下裂解产物收率对比见图 1。



1—三烯收率;2—总液相收率;3—C₅ ~ 205℃液相收率

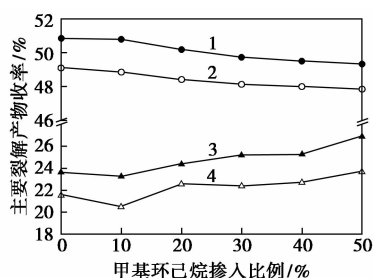
图 1 不同掺混比例下裂解产物收率对比

与石脑油单独裂解相比,加入甲基环己烷后裂解气相中三烯收率减小 0.25% ~ 1.25%,抽余 C₄ 收率减小 0.34% ~ 1.37%,裂解液相收率增加 0.90% ~ 4.21%,其中裂解汽油收率增加 0.77% ~ 3.29%,增幅较为明显。而且原料中甲基环己烷质量分数(用 J 表示,下同)越大,甲基环己烷质量分数每增加 10% 裂解气相中三烯、抽余 C₄ 收率的降幅反而越小,当 J ≤ 30% 时三烯、抽余 C₄ 收率的降幅为 0.34%,50% > J > 30% 降幅仅为 0.16%。同时当甲基环己烷质量分数每增加 10%,J = 20% 时裂解汽油增幅最大,J = 10% 时裂解燃料油增幅最大,因此甲基环己烷适宜的掺混比例为 10% ~ 20%,这样既可保证三烯收率较高,还可得到高收率的液相产物,同时原料成本相对较低,装置波动小易于稳定操作。

2.4 裂解温度对裂解产物收率的影响

本文中还考察了裂解温度对裂解产物收率的影响,在停留时间 100 ms、水油质量比 0.55 的条件下进行了 900℃ 下的共裂解试验,与 890℃ 下裂解产物收率对比见图 2。可以看出,当温度从 890℃ 提高到 900℃,裂解气相中甲烷收率提高约 1.08%,三烯收率提高约 2.01%,抽余 C₄ 降低 0.62%,裂解液相收率降低 2.95%,这说明高裂解温度更利于长链断裂变成小分子物质进入气相,正构烷烃可生成更多的乙烯,丙烯收率会略有降低,共裂解组分之间的相互影响使得不易裂解的环烷烃的裂解反应被加速,生成更多的丁二烯,因此三烯收率会有大幅提高。同时温度越高原料中的环烷烃更易于发生开环分解反应生成乙烯、丁烯、丁二烯,发生脱氢反应生成环烯

烃和芳烃的可能性降低,不利于芳烃的生成^[12,15],裂解液相收率降低。通过比较可以看出,裂解反应温度对裂解产物收率的影响比掺混比例的影响更大,因此如果需要改变目标产物在平衡混合物中的质量分数,通过调节裂解反应温度比调节原料掺混比例更为可行。



1,2—900℃、890℃下三烯收率;
3,4—890℃、900℃下C₅~205℃液相收率

图2 不同裂解温度下裂解产物收率对比

3 结论

通过5种常用原料的单独裂解以及石脑油与甲基环己烷共裂解试验,对比分析原料的物性、裂解方式、掺混比例、裂解温度对裂解产物收率的影响,得出以下结论。

(1)轻质原料裂解产物主要分布在气相,重质原料裂解气/液相产物收率比约为8:2。原料物性中族组成对裂解产物收率影响最为明显,链烷烃质量分数越高三烯收率越高,环烷烃质量分数越高液相产物收率越高。选择裂解原料时,除了考虑其产物收率还应重视产品的综合价值。

(2)在石脑油加入甲基环己烷后裂解气相产物中甲烷、三烯、抽余C₄均降低,液相产物中裂解汽油、燃料油均增加。甲基环己烷适宜的掺混比例为10%~20%,这样既可保证三烯收率较高,还可得到高收率的液相产物。同时为提高产物综合经济效益

更适合在低裂解温度下进行共裂解。

(3)综合比较原料的物性、裂解方式、掺混比例、裂解温度对裂解产物收率的影响,原料的物性影响最大,裂解方式次之,在原料和裂解方式均不易改变的情况下通过调节裂解温度改变目标产物在平衡混合物中的质量分数比调节原料掺混比例更为可行。

参考文献

- [1] 王松汉. 乙烯装置技术与运行[M]. 北京:中国石化出版社, 2010:36-45.
- [2] 李作政. 乙烯生产与管理[M]. 北京:中国石化出版社, 1992: 21-27.
- [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] 赵博艺. 裂解炉裂解产物优化方法[J]. 乙烯工业, 2009, 21(2): 20-22.
- [5] 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.
- [6] 唐未庆. 液化气作裂解料对乙烯收率及经济效益的影响[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(7): 77-80.
- [7] 金春玉, 王萍. 从裂解汽油中回收苯乙烯工艺及技术分析[J]. 化工科技, 2011, 19(6): 80-83.
- [8] 唐未庆. 石脑油影子价格及其影响因素分析[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(5): 57-61.
- [9] 郭莹. 乙烯原料优化途径的分析与展望[J]. 石油化工, 2008, 37(12): 91-93.
- [10] 崔静怡. 乙烯原料发展趋势及优化建议[J]. 石油化工技术经济, 2001, 8(6): 13-15.
- [11] 王强. 关于乙烯原料优化的几点思考[J]. 石油化工, 2002, 31(1): 58-61.
- [12] 邹仁铨. 石油化工裂解原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 1981: 50-57.
- [13] 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.
- [14] 王国清, 张兆斌, 张利军, 等. 轻质裂解原料性能研究[J]. 乙烯工业, 2008, 20(1): 44-46.
- [15] 陈滨. 乙烯工学[M]. 北京:化学工业出版社, 1997: 79-86. ■

第三代环管聚丙烯成套技术通过集团公司鉴定

2014年11月27日,由工程建设有限公司牵头,与北京化工研究院、武汉石化和石家庄炼化共同承担的中国石化“十条龙”攻关项目——“第三代环管聚丙烯成套技术开发”通过集团公司组织的技术鉴定。

该成套技术以自主开发的催化剂、非对称外给电子体技术和丙丁两元无规共聚技术等为基础,重点解决反应工艺、工程放大和设备国产化的技术难题,研发出的第三代环

管聚丙烯成套技术。该技术可用于生产均聚、乙丙无规、丙丁无规和抗冲共聚等聚丙烯系列产品,开发出均聚聚丙烯管材料、高性能双向拉伸聚丙烯薄膜、高熔体强度聚丙烯、高熔指抗冲共聚物和透明聚丙烯等性能优异的新产品,主要性能指标优于同类产品,达到国际领先水平,产品具有较高的附加值和市场前景。目前,该成套技术申请了6项发明专利且已获得1项专利授权。(张力)