

石蜡裂解制 α -烯烃工艺技术研究

陈新德^{1,2}, 颜涌捷¹

(1. 华东理工大学资源环境工程系, 上海 200237; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 采用优质的 54# 半精炼石蜡, 将乙烯裂解二次注汽技术融合在石蜡裂解技术中, 避免了裂解炉结焦; 考察了单程裂解、炉前甩残蜡循环裂解、炉后甩残蜡循环裂解在相同的工艺条件下的产品质量、产品收率及存在的问题; 验证了新的炉后甩残蜡循环裂解是较好的工艺路线, 在较高的水蜡比 15% (质量分数)、高温 600℃、低烃分压和短停留时间 (2s 左右) 条件下, 能生产出高质量的 α -烯烃产品 (总烯烃质量分数在 97% 以上, α -烯烃含量为 88%)。

关键词: α -烯烃; 石蜡裂解; 半精炼石蜡; 乙烯裂解

中图分类号: TQ223.127

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)07-0054-04

Study on technology for alpha olefins making from paraffin cracking

CHEN Xin-de^{1,2}, YAN Yong-Jie¹

(1. Department of Energy Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: With 54# half-refined paraffin as raw material, the technology of the second injecting steam of ethane cracking is used for reference in the paraffin cracking process which avoids the coke produced in cracking furnace. The quality and the yield of product and problems are analyzed in different processes under the same conditions, the processes include one-way cracking, circling cracking for removing remnant paraffin around the furnace. It was proved that the new technology of circling cracking for removing remnant paraffin after furnace is the best process, by which the product of high quality with more than 97 wt% of total olefins and more than 88wt% of alpha olefins could be obtained with the new technology, which under the conditions including: 15 wt% of the ratio of water to paraffin, high temperature of 600℃, low partial pressure of hydrocarbon, and short staying time of 2 seconds.

Key words: alpha olefin; paraffin cracking; half-refined paraffin; ethane cracking

α -烯烃是非常珍贵的化工原料, 有着广泛的用途。由于 α -烯烃具有很大的市场发展潜力, 国外一些主要的 α -烯烃生产商正在不断地扩大生产能力, 探索新的乙烯齐聚催化体系和更为经济有效的新工艺来增强产品的市场竞争力^[1-2], 该生产技术主要由皇家荷兰壳牌集团 (Royal Dutch Shell Group)、雪佛龙公司 (Chevron Corp.)、阿莫科公司 (Amoco Corp.) 等国外大公司垄断^[3-5]。国内具有丰富的石蜡资源, α -烯烃生产方法主要是石蜡裂解制法。国内的蜡裂解装置主要分布在中国石油兰炼化工总厂、中国石化燕山化工三厂和中国石油抚顺石化一厂。目前, 国内石蜡裂解工艺比较落后, 原料含油量较高, 产品质量较差, 液烯收率低, 经济效益较差。中国石化燕山化工三厂蜡裂解装置在 2000 年以前就已停止生产; 抚顺石化一厂在 2000 年以前, 由于裂解原料含油量高 (质量分数约为 30%), S、N 杂质含量较高, 生产的 α -烯烃产品质量较差, 液烯收率仅为 41%, 综合经济效益较差, 装置大部分时间也是闲置的^[6]。

蜡裂解制 α -烯烃与乙烯齐聚生产的产品具有

不同的特点: 石蜡裂解生成的直链 α -烯烃含有 C₅ 到 C₂₂ 的奇数、偶数碳链长的烯烃, 而乙烯齐聚工业只能生产偶数碳链长的烯烃, 所以蜡裂解制 α -烯烃有其独特的应用领域, 如润滑油添加剂 T803、T106 等的应用^[7]。

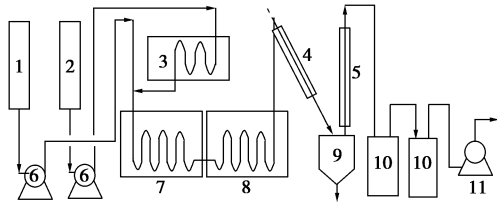
为开发高质量的 α -烯烃产品, 满足精细化工、油品化工的需求, 提高石蜡产品的附加值, 开发一条有中国特色的生产 α -烯烃产品工艺路线有着重要的现实意义。笔者采用含油量少的半精炼石蜡为原料, 选用 3 组有代表性的试验条件进行单程裂解试验, 分析了常规炉前甩残蜡工艺存在的问题和原因, 采用新型的炉后甩残蜡工艺, 在高温、短停留时间, 低烃分压, 结合乙烯裂解二次蒸汽注汽技术的条件下, 生产出高质量的 α -烯烃, 产品质量接近乙烯齐聚生产的产品。

1 单程裂解试验

1.1 试验方法

软化水通过计量由泵打入预热器加热到 200℃

后,与通过计量由泵抽出的原料石蜡混合后送入汽化炉进行汽化,汽化后在裂解炉管内进行高温裂解,裂解后在冷却器内进行急冷,急冷后裂解产物通过油水分离器分离出未裂解的石蜡和 α -烯烃混合物,裂解气通过计量后排入大气;未裂解的石蜡和 α -烯烃混合物通过分馏装置分馏出石蜡和 α -烯烃产品,流程见图1。



1—石蜡罐;2—水罐;3—预热炉;4,5—冷却器;6—泵;7—汽化炉;
8—裂解炉;9—油水分离器;10—产品罐;11—气体流量计

图1 单程裂解试验流程图

1.2 结果及分析

石蜡裂解工艺遵循高温、低烃分压、短停留时间的原则,蜡裂解最适宜裂解温度一般为550~600℃;在一定的反应温度下,都有其最适宜的停留时间;降低体系内原料蜡的分压,有助于提高产品的质量和收率。笔者选用3组有代表性的试验条件进行试验,试验条件、产品质量及产品收率见表1。

表1 单程石蜡裂解

项目	HRP54-1	HRP54-2	HRP54-3
实验条件			
水蜡比/%	15	10	5
裂解炉入口温度/℃	500	500	460
裂解炉出口温度/℃	600	580	570
当量温度/℃	575	565	545
停留时间/s	2.28	4.00	8.00
裂解炉出口压力/MPa	0.10	0.10	0.20
产品收率/%			
液烯	63	55	61
裂解气	29	35	25
残蜡	8	10	14
单程转化率	30.08	22.46	19.03
产品质量分数/%			
烷烃	2.56	3.63	3.45
芳烃	0.58	0.89	0.93
α -烯烃	86.76	82.31	81.56
烯烃	96.86	95.48	95.62

由表1知,随着裂解温度的提高,注汽量增大,反应停留时间减少,烃分压降低,产品质量明显提高,单程转换率、液烯产品收率也明显提高。对54#

半炼蜡,控制裂解炉出口温度为600℃,当量裂解温度为575℃,停留时间为2s左右、水蜡质量比为15%,一次裂解转化率为30%,有较好的烯烃收率和较优的烯烃质量, α -烯烃质量分数达86.76%,总烯质量分数达96.86%。

2 循环裂解工业试验

由于石蜡在裂解反应中不是全部反应,在实际生产过程中有质量分数70%左右的石蜡没参加裂解反应,为提高产品收率需要循环裂解,在小试条件下实现循环裂解比较困难,因此在工业试验过程中需要完成循环裂解试验。在循环裂解过程中要完成裂解产物(烯烃产品、循环蜡、残蜡)的分离,按照残蜡分离方式不同,通常有炉前甩残蜡和炉后甩残蜡方式。炉前甩残蜡方式是常规方式,在国内已运行35年,但炉后甩残蜡方式是一种新的方式,经查阅大量的文献,未发现前人有过尝试。

2.1 工艺条件确定

对原料54#半炼蜡,根据单程裂解烯烃收率和烯烃质量较好的条件,确定循环裂解工业试验装置工艺设计条件:裂解炉出口温度为600℃,当量裂解温度为575℃,停留时间为2s左右、水蜡质量比为15%,一次裂解转化率30%,试验条件见表2。

表2 试验条件及结果

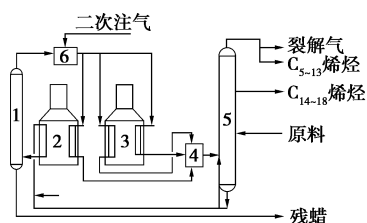
项目	小试	炉前甩残蜡		炉后甩残蜡	
	半炼蜡	软蜡	皂蜡	半炼蜡	半炼蜡
实验条件					
一次注水水蜡(质量比分数)/%	15.0	1.5	1.5	3.0	3.0
二次注汽水蜡比/%	—	3	3	12	12
裂解炉入口温度/℃	500	460	460	500	500
裂解炉出口温度/℃	600	570	570	600	600
当量温度/℃	575			575	575
停留时间/s	2.28	8.00	8.00	2.10	2.10
裂解炉出口压力/MPa	0.10	0.25	0.10	0.10	0.10
产品收率/%					
液烯	63	41	56	60	65
裂解气	29	21	32	33	31
残蜡	8	38	12	7	4
单程转化率	30.1	17.0	22.4	30.2	30.2
产品质量分数/%					
烷烃	2.56	10.38	10.36	5.12	2.48
芳烃	0.58	1.25	0.85	0.61	0.46
α -烯烃	86.76	44.66	60.75	82.13	88.65
烯烃	96.86	88.37	88.79	94.27	97.06
颜色	水白色	黄色	黄色	浅黄色	水白色

2.2 炉前甩残蜡

2.2.1 试验方法

为避免炉管结焦,在炉前甩残蜡循环裂解工艺中将乙烯裂解炉二次注汽技术融合在石蜡裂解技术中,试验证明,石蜡原料的汽化率低于 70% 时,炉管不会结焦,在 70% ~ 100% 时很容易结焦。为此将大量的高温蒸汽在石蜡汽化点为 70% 时注入,即二次注汽,通过一个高效混合器使石蜡在瞬间汽化,汽化率达到 100%,不经过汽化率为 70% ~ 100% 的过程,从而避免炉管结焦;另一方面,二次注汽工艺有利于缩短高温循环蜡停留时间,降低烃分压,对提高产品质量有利。

该次工业试验是在原 75 kt/a 蜡裂解装置改造后进行的,改造的主要内容是:①裂解炉的进料由 3 路改为 6 路,采用二次注汽工艺;②粗分塔更新,产品烯烃按 $C_{5\sim 13}$ 和 $C_{14\sim 18}$ 进行切割;③优化换热网络,增设蒸汽发生器;④采用新型急冷器,急冷油改为循环蜡。改造后蜡裂解装置的规模为 5 万 t/a。其工艺流程为:原料蜡经原料泵送入粗分塔,粗分塔顶部、中部分出裂解气、 $C_{5\sim 13}$ 烯烃、 $C_{14\sim 18}$ 烯烃,粗分塔底的循环蜡经循环泵抽出与一次蒸汽混合后打入两炉预热段,预热后进入炉-1 汽化段,经汽化段汽化后进入闪蒸塔,闪蒸塔底的残蜡由残蜡泵抽出,闪蒸塔顶汽化蜡经二次注汽混合器与过热蒸汽混合后,分 3 路进入炉-1、炉-2 的裂解段,3 组裂解炉出口物料分别进入急冷混合器急冷后入粗分塔,炉前甩残蜡循环裂解流程见图 2。



1—闪蒸塔;2—炉-1;3—炉-2;4—急冷器;5—粗分塔;6—混合塔

图 2 炉前甩残蜡循环裂解

2.2.2 试验结果

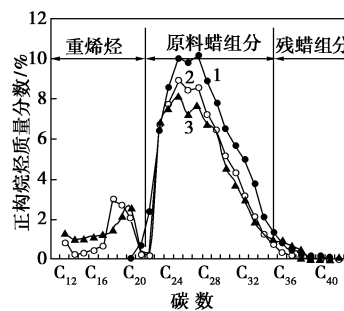
工业试验结果见表 2。表 2 中同时列出软蜡、皂蜡采用炉前甩残蜡方式及实际工业生产产品质量及收率情况。由表 2 知:与软蜡、皂蜡实际工业生产结果相比,采用原料 54# 半精炼石蜡,新的工艺条件下,产品收率及质量均有大幅度提高, α -烯烃质量分数达到 82.13%,总烯质量分数达到 94.27%,产品颜色有较大的改善,为浅黄色,液烯收率提高到 60%。

此外,开工初期闪蒸塔馏出线压力是 0.14 MPa,运行 180 天后,上升到 0.17 MPa,离控制指标 0.25 MPa 相差较远,说明炉管、闪蒸塔塔板、闪蒸塔内壁、闪蒸塔馏出线结焦较轻(在实际生产过程中,当以上部位结焦严重时,闪蒸塔馏出线压力就会迅速上升,从而被迫停工)。在试验结束后停工检修期间,对装置的结焦情况进行观察,炉管壁结焦厚度 0 ~ 1 mm,闪蒸塔馏出线结焦厚度 2 ~ 3 mm(以前实际生产一个周期即 90 天,炉管结焦厚度为 20 ~ 30 mm,闪蒸塔馏出线结焦厚度为 50 ~ 100 mm)。所以,蜡裂解装置通过将乙烯裂解炉二次注汽工艺技术融合在石蜡裂解技术中,原料为半炼蜡可以明显减少装置结焦,延长装置运转周期,降低成本。

2.2.3 存在的问题

通过工业试验,发现该工艺存在如下问题:与单程裂解试验结果相比,液烯的外观呈浅黄色,与水白色相差较大;气体和残蜡收率偏高、液烯收率和液烯中的正构 α -烯烃含量偏低。主要原因如下:

(1)在粗分塔中没能将全部重烯烃分出,即循环蜡、汽化蜡中含有一定数量的重烯烃(见图 3),重烯烃发生二次裂解反应及芳构化反应,产生二烯烃及芳烃,影响烯烃的外观,使气体收率升高,液烯收率和液烯中的正构 α -烯烃含量降低。



1—原料蜡;2—循环蜡;3—汽化蜡

图 3 原料蜡、循环蜡、汽化蜡正构烷烃碳分布

(2)汽化蜡在闪蒸塔内停留约 430 s,时间过长,汽化蜡发生了裂解反应,产生的烯烃在裂解炉内发生二次裂解反应及芳构化反应,也产生了二烯烃及芳烃,影响烯烃的外观,使气体收率升高,液烯收率和液烯中的正构 α -烯烃含量降低。

(3)由于循环蜡中含有重烯烃及少量的残蜡,其正构率为 81.45%,明显低于原料蜡的正构率(90.35%),必然导致液烯中的正构 α -烯烃含量下降。如果将循环蜡中的 $C_{23\sim 34}$ 作为 100% 进行计算的话,其正构率是 87.1%,接近原料蜡。为此,将裂解产物中 $\leq C_{22}$ 组分定义为液烯, $C_{23\sim 34}$ 组分定义为

循环蜡, $\geq C_{35}$ 组分定义为残蜡。

(4)残蜡中含有大量的原料蜡组分($\leq C_{34}$),见图4,使残蜡收率增加。对残蜡在试验室中进行切割,结果表明, C_{35+} 组分仅占30%左右,说明真正的残蜡收率应在2%左右,目前残蜡的收率为7%。

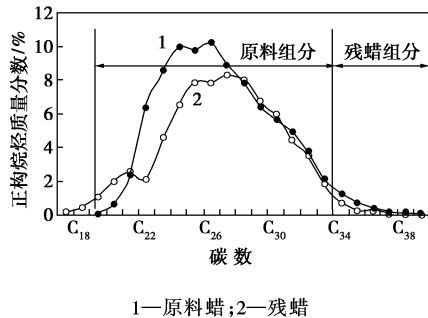
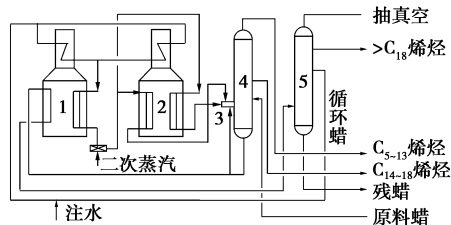


图4 原料蜡、残蜡正构烷烃碳分布

2.3 炉后甩残蜡

2.3.1 试验方法

为解决炉前甩残蜡循环裂解存在的问题,必须确保:①入裂解炉原料——循环蜡中尽可能不含重烯烃和残蜡;②残蜡中尽可能不含循环蜡;③高温循环蜡的停留时间要尽可能短。裂解工艺应采用一种新的工艺——炉后甩残蜡工艺,即粗分塔底物料经减压精密分馏塔进行分馏,减二线抽出循环蜡,控制循环蜡的组分与新鲜原料的组分相似,确保循环蜡中尽可能不含重烯烃和残蜡,减底线抽出残蜡,控制残蜡尽可能不含循环蜡,减一线抽出 C_{22-} 的烯烃,其中循环蜡作为裂解原料进入裂解炉汽化段,为提高产品质量和确保裂解炉管不结焦,在裂解炉的汽化段和辐射段之间增加二次注汽混合器,取消闪蒸塔,缩短高温循环蜡停留时间。改造后蜡裂解装置的设计加工能力为35 kt/a,试验流程见图5。



1—炉-1;2—炉-2;3—急冷器;4—粗分塔;5—减压塔

图5 炉后外甩残蜡工艺流程

2.3.2 结果及分析

工业试验结果见表2。由表2可以看出:炉后甩残蜡工艺与炉前甩残蜡工艺相比,液烯收率有大幅度的提高,液烯收率为65%;烯烃产品质量也有

大幅度的改善,而且优于小试产品质量,其中正构 α -烯烃质量分数在88%左右,正构烷烃质量分数在2%左右,总烯烃质量分数在97%左右,颜色为水白色,质量接近国外乙烯齐聚烯烃水平。

3 结语

通过上述试验,得出如下结论:

(1)采用较高的水蜡质量比15%,高温600℃、低烃分压和短停留时间(2 s左右),利用较好的石蜡原料(含油质量分数在1.5%以下,正构烷烃质量分数在90%以上),新的炉后甩残蜡石蜡裂解工艺路线可以生产出优质的 α -烯烃产品,其中正构 α -烯烃质量分数在88%左右,正构烷烃质量分数在2%左右,总烯烃质量分数在97%左右,颜色为水白色,质量接近国外乙烯齐聚烯烃水平,为国内生产较高质量的 α -烯烃提供了保障,可以满足精细化工的要求。

(2)蜡裂解装置通过将乙烯裂解炉二次注汽技术融合在石蜡裂解技术中,一方面可以明显减少装置结焦,延长装置运转周期,降低成本;另一方面可以缩短高温循环蜡停留时间,降低烃分压,有利于提高产品质量、液烯产品收率。

(3)采用新的炉后甩残蜡循环裂解工艺,裂解分馏系统增加一台减压塔,减二线抽出循环蜡,严格控制循环蜡即汽化炉进料的组分与新鲜原料的组分相似,取消闪蒸塔,缩短高温循环蜡在汽化过程中的停留时间,烯烃的二次裂解现象明显减少,正构 α -烯烃含量迅速提升,正构烷烃含量下降,产品外观明显改善,液烯收率大幅度提高,气体、残蜡收率下降。

参考文献

- [1] 魏文德. 有机化工原料大全上卷[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] Lappin G. Butene-1 and other LLDPE Comonomers[M]. New York: Chem Systems Inc, 1986.
- [3] Saner J. Alpha-Olefins Applications Handbook[M]. New York: Marcel Dekker, 1989.
- [4] 姚蒙正, 程侣柏, 王家儒. 精细化工产品合成原理[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.
- [5] Kelm. Alpha and Internal Olefins[M]. New York: Shell Chemical Company, 1989.
- [6] 陈新德, 许兰香, 尚延华. 蜡裂解制 α -烯烃装置技术改造[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(11): 29-32.
- [7] 彭俊卿, 成立华. 用正交试验优化聚 α -烯烃降凝剂聚合工艺[J]. 石化技术与应用, 2001, 19(3): 148-150. ■