

编者按:石油资源是不可再生的资源,随着消费量的增长将日益枯竭,预期本世纪中叶以后将出现供不应求的局面。怎样有效利用烃资源在经济合理和技术可行的原则下尽量提高其转化率,寻找多产化工原料的途径,满足国民经济发展的需要是当前炼油化工一体化的研究热点。本期刊出 6 篇文章《炼油和化工一体化,有效利用石油资源》、《因地制宜合理选择丙烯生产技术》、《柴油深度脱硫中的反应工程问题及对策》、《碳四烷烃催化裂解制低碳烃的研究进展》、《羰基硫脱除技术》和《合成氨联产甲醇工艺的进展》从宏观和微观的角度对此进行了评述。欢迎阅读。

——本刊编辑部

专论与评述

炼油与化工一体化 有效利用原油资源

——从多种化学反应剖析多产石化产品途径

陈俊武

(中石化洛阳石油化工工程公司,河南 洛阳 471003)

摘要:介绍了炼油过程中多产石油化工原料的有关工艺技术,从化学结构转化角度阐明了理论依据。由于原油特别是重油中丰富的烷基碳、环烷碳和芳碳资源均能通过一定途径转化为低碳烯碳以及芳碳,其潜在资源超过单纯依靠石脑油所能提供的数量,因而在经济合理和技术可行的原则下尽量提高其转化率成为当前炼油-化工一体化的研究热点。

关键词:炼油;石油化工;化工原料;利用

中图分类号:TQ-9;TE6

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2004)08-0001-03

Efficient use of crude oil resource by integration of oil refining and chemical production

CHEN Jun-wu

(Luoyang Petroleum and Chemical Engineering Construction Co., SINOPEC, Luoyang 471003, China)

Abstract: The production technologies for multiple petrochemical raw materials were introduced with the theoretical mechanism explained by conversion of chemical structures in the refining process. As there are plenty of alkyl, cycloparaffin and aromatic carbon resource, which can be converted to alkene with low carbon numbers and aromatic carbon via certain ways, in crude oil (especially in heavy oil), the potential carbon resource exceeds that naphtha can provides. The improvement in conversion ratio under the conditions of rational economy and feasible technology will be the hotspot of research in integration of oil refining and chemical industry.

Key words: oil refining; petroleum and chemical industry; chemical material; utilization

随着时代的发展和技术的进步,单独设置的炼油厂和石油化工厂暴露出很多缺点,主要是总体投资高、加工成本高、经营管理和生产灵活性小,不利于日趋严峻的市场竞争。于是出现了油化紧密结合、炼油厂和石油化工厂“一体化”的动向。炼油厂采用多种工艺对原油进行深加工,造成副产品种类增多,能源过剩,单独炼油的效益过低等情况在客观上促成了这一结合。

因为原油资源是不可再生的资源,随着消费量的增长它将走向枯竭,预计本世纪中叶以后将出现供不应求的局面。因此,用好地球上仅存的烃资源

就是当前应考虑的一项重要课题。

原油由上千种烃类以及非烃化合物构成。原油品种和性质上的差别(从高硫、含硫到低硫,从石蜡基、中间基到环烷基,从轻质、重质到稠油)只是各化合物的相对含量的反映,来自石油的基本有机化工原料为数不多,主要是 C₂、C₃ 烯烃、C₄、C₅ 二烯烃、C_{6~9} 芳烃以及 C_{9~13} 正构烷烃等。炼油和化工的有效结合在于先把大分子烃或非烃切断为符合化工原料范围的小分子烃(和少量非烃),然后加工成小分子化工原料。

本文将依次对生产不同化工原料的炼油工艺展

收稿日期:2004-04-14

作者简介:陈俊武(1927-),男,教授级高级工程师,中国科学院院士,中国石化集团洛阳石油化工工程公司技术委员会主任,从事炼油设计和技术开发工作。

开讨论,利用笔者提出的“基团反应规则”,着重从不同化学对油品的化学结构的影响做出定性乃至定量剖析,试图找出多产化工原料的途径。

1 低碳烯烃的生产

1.1 从石脑油或天然气凝析油生产乙烯为主的低碳烯烃

使用上述原料采用管式炉裂解工艺是传统的方法。石脑油组成十分重要,烷烃含量不宜低于 60%,否则乙烯产率低于 30%。对石脑油的选择,流行的说法是“宜烯则烯,宜芳则芳”。石脑油中 C_p 和 C_N 基团约有 75% 转化为低碳烯烃。如工厂规模大,可考虑将石脑油通过分子筛脱蜡分离成富含烷烃馏分和正构烷烃馏分,前者作裂解原料,后者作催化重整原料;总体上可增加化工原料的产率,而且经济可行。

1.2 利用催化裂化工艺从重油生产低碳烯烃

传统的催化裂化工艺丙烯产率为 3%~4%,只作为管式炉裂解工艺所产丙烯的补充。乙烯产率略低于 1%,一般以 20% 左右的体积分数存在于干气中,当装置规模较大时才考虑回收或直接利用。

鉴于丙烯需求较大,单纯靠管式炉裂解不能满足,于是国内外相继开发成功与 FCC 工艺流程相似,但操作条件(温度、剂油比)更苛刻,并且使用特制催化剂的多产丙烯工艺。例如我国的 DCC、ARGG 和国外的 SCC、Maxofin、PetroFCC 等工艺,既可用减压馏分油原料,也可用掺渣油原料,丙烯产率达到 8%~18%,还有一定数量的乙烯和丁烯。过高的丙烯产率会导致汽油和柴油馏分的芳烃含量高,不能作商品烯料,高丙烯产率时,原料油的 C_p 和 C_N 基团约 60% 转化为低碳烃,15% 转化为芳烃,留在汽油和柴油馏分的烷烃和烷基侧链很少,因此一般炼油厂只按中等丙烯产率方案生产。

从乙烯生产原料的多样性出发,在拥有石蜡基低硫原油的地区也可使用其常压渣油为原料,把上述“催化裂化家族工艺”延伸到主要生产乙烯的领域,这就是国内近年开发的 CPP 工艺和 HCC 工艺。在专门催化剂和更苛刻的操作条件(温度 650~690℃、剂油比 20~25、反应时间 1.0~1.5 s)下,乙烯产率为 20%~23%(如把生成的乙烷回炼还可增加 4%~5%),丙烯产率为 13%~15%。大体 1.5 t 常压渣油能得到相当 1 t 石脑油获得的烯烃产品,经济上可行。通过基团分析看出:常压渣油的 C_p 和 C_N 基团约 70% 转化为低碳烃,20% 转化为芳烃。注

意到渣油 C_N 基团内 C_{NP} 、 C_{NA} 基团较多,它们的结合氢较少,在裂化过程容易脱氢变成稠环芳烃甚至缩合为焦炭,所以 C_p 和 C_N 基团的有效利用率应属较好的。但也要指出,上述工艺产生甲烷偏多(9%~11%),浪费了部分烃资源和氢资源,降低了基团的有效利用率,需要研究改进。

1.3 催化裂化汽油再裂化生产烯烃

使用石蜡基原油或掺渣油比例较大的催化裂化原料所产汽油烯烃含量往往高达 45%~60%,为了降低烯烃含量,我国开发了双提升管催化裂化(FD-FCC)工艺。使用重油催化裂化同样的催化剂可把汽油再裂化,其中烯烃优先裂化为以丙烯为主的低碳烯烃,根据汽油裂化程度,丙烯产率为 4%~10%,而对原料重油的总丙烯产率为 7%~9%,即高于正常值约 1 倍。这样,一方面改善了汽油质量,另一方面又多产了化工原料。

1.4 低碳烯烃的歧化

利用歧化反应,可使 1 个分子乙烯和 1 个分子丁烯反应成为 2 个分子丙烯。IFP 公司先开发了名为 Meta-4 的技术,Lummus 公司随后开发了 OCT 技术。前者主要利用乙烯副产的 C_4 ,将丁二烯加氢为正丁烯,然后和乙烯反应得到丙烯,这就改变了裂解过程的丙烯/乙烯比例,满足了市场需求。后者则针对多产丙烯的催化裂化工艺,将干气中的乙烯和液化石油气中的正丁烯反应成为丙烯,从而使催化裂化的丙烯总收率高达 16%~17%。

原料的另一来源是天然气或煤的间接液化(F-T 合成反应)副产气体。当采用高温法合成时产生大量低碳烯烃,其中乙烯和正丁烯比例接近 1:2,恰好可作歧化原料生产丙烯。

2 轻芳烃的生产

2.1 石脑油裂解副产芳烃

石脑油裂解汽油含有较多 C_{6-9} 单环芳烃,通常经过抽提和分馏取得苯、甲苯以及混合二甲苯。从化学反应角度看,大部分芳烃并非来自石脑油本身,而是裂解过程中烯烃环化、芳构化的产物。

2.2 石脑油催化重整生产芳烃

有些直馏石脑油 C_{6-9} 的环烷烃含量较高,经过催化重整可脱氢转化为 C_{6-9} 单环芳烃。作为芳烃潜含量的环烷烃是生产芳烃的重要原料。催化重整装置的任务除了满足商品汽油需求外,就是提供足够的 C_{6-9} 芳烃。

但是有些直馏石脑油组成不适合催化重整原

料,根据“宜烯则烯”的原则应考虑作裂解原料。如果直馏石脑油数量足够多,也可采用分子筛吸附剂把它分为以正构烷烃和环烷烃为主两部分,分别去蒸汽裂解和催化重整。

加氢裂化生产的重石脑油富含环烷烃,因此是优良的催化重整原料,一般通过这个途径从重质油(减去渣油,焦化蜡油)生产芳烃。当加氢裂化按全循环方案操作时,重石脑油产率可达60%,但副产液化石油气偏高。按一次通过方案操作,在生产重石脑油的同时,还可以多产优质的中间馏分油,经济效果较好。

从化学结构剖析:石脑油催化重整主要发生 $C_{NM} \rightarrow C_{AM}$ 过程,伴随着少量 $C_P \rightarrow C_{NM} \rightarrow C_{AM}$ 的反应过程。加氢裂化生产石脑油则以 $C_{AP} \rightarrow C_{AM} \rightarrow C_{NM}$ 过程为主。

2.3 烷烃转化为芳烃

催化重整过程虽有少量烷烃在苛刻的反应条件下转化为芳烃,但仍剩余很多烷烃在芳烃抽余油中。把大量烷烃转化为芳烃需要专门的催化剂和工艺条件。我国开发的芳构化工艺选择烷烃较多的直馏石脑油为原料,提高其辛烷值,用作汽油调和组分。

天然气副产的丙烷和丁烷除了作为液化石油气商品外,还有一种转化为芳烃的增值途径,就是BP-UOP公司开发的Cyclar工艺。芳烃产率为61%(对丙烷)和66%(对混合丁烷)。典型的 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 芳烃产率分布(对总芳烃)依次是27%、43%、22%和8%。这一工艺的投资比催化重整相对高些,适合在副产液化石油气的天然气产地建设。

烷烃转化为芳烃的化学结构变化: $C_P \rightarrow C_O \rightarrow C_{NM} \rightarrow C_{AM}$ 。

2.4 烯烃转化为芳烃

蒸汽裂解制烯烃和催化裂化多产低碳烯烃(DCC、HCC等工艺)过程中生成的汽油馏分的芳烃含量很高,其来源均为烯烃的环化反应($C_O \rightarrow C_{NM}$)。

双提升管催化裂化装置的汽油提升管在苛刻条件下,可使汽油中芳烃高达35%,但汽油收率低。

利用催化裂化轻石脑油的高烯烃含量将它转化成芳烃的措施已被Asahi & Sanyo公司开发的Alpha工艺实现。催化剂为金属氧化物改性并具有一定酸度的ZSM-5沸石。反应产品 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 芳烃产率依次为6.1%、20.0%、13.7%和4.9%,总芳烃产率为46.3%。汽油辛烷值(RON)从77.1增加到107.3。

此外, C_4 烯烃芳构化技术正在国内组织开发:以炼油厂液化气中 C_4 烯烃为原料,在低温下直接进

行芳构化,生产富含非苯芳烃和异辛烷的高辛烷值的汽油调和组分。沸石催化剂具有芳构化和烷基化功能,由于反应温度低(290~380℃),反应液体收率高。液化气中 C_4 烯烃在进行芳构化反应生产非苯芳烃的同时,部分 C_4 烯烃与丁烷发生烷基化反应生成异辛烷等高品质清洁汽油组分。该过程烯烃转化率达到95%,液体收率大于98%,汽油RON达到98~102。

2.5 重芳烃转化为轻芳烃

原油VGO和VR中存在大量双环至多环芳烃,半数以上以缩合方式成为胶质和沥青质的成分。根据不同加工过程,这些芳烃或是再缩合变为焦炭,或是部分加氢使芳环减少,进入中间馏分。加氢裂化产品中双环至多环芳烃较少,大多变为单环至双环烷烃。单环烷烃再经过催化重整又变为单环芳烃。这样就可把1个分子的双环至多环芳烃通过间接途径转变为1~2个分子的单环芳烃,质量收率在50%~60%。催化裂化产品中保留了原料中的双环至三环芳烃,只是侧链被切短了。这些芳烃的十六烷值很低,对柴油有害。轻循环油(LCO)必须经过深度加氢,才能把芳烃含量降低到合格程度。为了处理重芳烃而付出很大代价,从炼油工艺角度考虑并不合算。解决此问题途径之一是将催化裂化回炼油中的重芳烃抽提出来作商品销售。途径之二是将LCO加氢处理,使部分芳环饱和,然后返回到催化裂化,原双环至三环芳烃转变为汽油中的单环芳烃,即UOP公司于20世纪90年代初提出名为J Cracking的工艺。此工艺可使50%~60%的LCO转化为汽油。

综上所述,除加氢裂化以外,目前还没有其他工艺可把原油的 C_{AD} 和 C_{AP} 转变成作为商品的 C_{AM} 。

3 长链烷烃的化工利用

石蜡基原油煤油馏分中正构烷烃含量较高,一般称作“液体石蜡”,其中 $C_9 \sim 13$ 烷烃是生产脂肪醇和烷基苯的原料。F-T合成油中正构烷烃含量很高,其中 $C_9 \sim 13$ 烷烃可以补充天然原油资源的不足。分子质量更高的烷烃(经加氢异构化反应后)则是生产主黏温指数润滑油、可生物降解的钻井液(用于深海钻探)等高附加值化工产品的原料。

4 多产化工原料的炼油厂

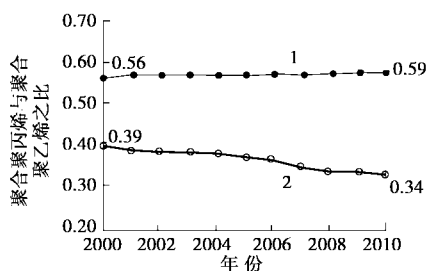
根据前面介绍的多种工艺,近年来新建或建成的大型炼油厂已充分考虑尽量多生产烯烃和芳烃等

(下转第5页)

收率差别很大(表1)。石脑油用量减少,乙烷用量增加,意味着丙烯产量减少。因此,裂解装置的丙烯/乙烯生产比将由2000年的0.39减少到2010年的0.34(图2),而丙烯/乙烯的需求比将由0.56上升到0.59(图2)。无疑,丙烯的短缺量将进一步扩大。

表1 不同蒸汽裂解原料的裂解产品收率^[5]

产品收率/%	乙烷	丙烷	丁烷	石脑油	轻柴油
H ₂ 和甲烷	13	28	24	26	23
乙烯	80	45	37	30	25
丙烯	1.11	14.0	16.4	14.1	14.4
丁二烯	1.4	2	2	4.5	5
混合丁烯	1.6	1	6.4	8	6
C ₅ 以上	1.6	9	12.6	18.5	32
丙烯/乙烯	0.03	0.3	0.5	0.4	0.6
丙烯,C ₃ 的百分比/%	86.7	58.3	99.0	98.3	96.7



1—丙烯与乙烯的需求比;2—蒸汽裂解装置的丙烯与乙烯产出比

图2 2000~2010年世界丙烯/乙烯需求比和蒸汽裂解装置丙烯/乙烯生产比预测^[4]

炼油厂的催化裂化装置主产品是汽油,丙烯是副产品。常规催化裂化装置的丙烯收率一般只有4%~6%。目前全世界催化裂化装置的加工能力约

为7.15亿t/a,目前美国用石脑油和轻柴油作原料的蒸汽裂解装置只占20%左右,用乙烷作原料的高达50%左右,美国炼油厂催化裂化装置的加工能力高达2.8亿t/a,占世界催化裂化装置加工能力的39%以上,因此美国的丙烯产量中53%来自催化裂化装置。西欧和亚洲催化裂化装置的加工能力远小于美国,丙烯主要依靠石脑油蒸汽裂解装置生产,不可能依靠催化裂化装置生产的丙烯来满足丙烯需求快速增长的需要。

鉴于常规的蒸汽裂解和催化裂化装置的丙烯产量都难以满足丙烯快速增长的需求,近20年特别是近10年来,国内外的一些大石油公司和科研院所都在积极开发生产丙烯的新技术,开拓生产丙烯的原料新来源,其中有些技术已经或即将实现工业应用。由于世界各国炼油在石化工业的现状、丙烯需求、油气资源等方面差别很大,因此,在经济全球化的当今世界,如何选择可行的技术路线、合理的原料路线和经济路线,能够在激烈的市场竞争中生存,就必须进行认真的技术经济评估,综合考虑原料路线、技术路线、装置规模、生产成本等诸多问题。

2 丙烯生产技术

2.1 石脑油蒸汽裂解装置的丁烯和乙烯复分解生产丙烯

以石脑油蒸汽裂解装置的丁烯和乙烯为原料,通过复分解反应生产丙烯,目前可供工业应用的技术有以下2种:

(上接第3页)

石油化工原料。

已经建成投产的代表性炼油厂是由UOP公司提供技术的印度Reliance公司Jamnagar炼油厂,这是迄今世界规模最大的炼油-化工一体化工厂。其FCC装置按最大生产丙烯方案操作,可年产丙烯0.6Mt。同时将重汽油送反应器汽提段回炼,可生产C₈芳烃0.6Mt/a。催化重整加工重石脑油,所产芳烃连同FCC汽油C₇、芳烃一起转化为对二甲苯,产量达1.4Mt/a。轻石脑油送乙烯厂作裂解原料,煤油中液蜡作烷基苯原料。

提出建设方案的有S&W公司建议的2种方案:一是最大量生产丙烯/芳烃;二是最大量生产烯烃/芳烃。一方案基本工艺装置有:催化重整,芳烃分离,DCC,Alpha;二方案基本工艺装置有:轻油裂解,芳烃分离,RFCC,Alpha。轻油裂解原料有直馏石脑

油和AGO,Alpha原料有DCC、RFCC汽油、裂解汽油、重整抽余油和C₅、C₆。以加工6Mt/a轻质/重质阿拉伯原油的工厂举例:生产乙烯0.60Mt/a(其中0.50Mt/a来自裂解);丙烯0.65Mt/a(其中0.30Mt/a来自裂解);BTX0.85Mt/a(其中0.80Mt/a来自裂解)。

5 结语

本文扼要地介绍了炼油过程中多产石油化工原料的有关工艺技术,并从化学结构转化角度阐明了理论依据。由于原油特别是重油中丰富的烷基碳、环烷碳和芳碳资源均能通过一定途径转化为低碳烯碳以及芳碳,其潜在资源超过单纯依靠石脑油所能提供的数量。因此,在经济合理和技术可行的原则下尽量提高其转化率,就成为当前炼油-化工一体化值得认真研究的热点课题。■