

# 原料石脑油族组成对裂解产物分布的作用分析

田丽丽

宁夏煤业有限公司烯烃二分公司 宁夏 银川 751400

**【摘要】**：石脑油作为乙烯装置的重要原料，其族组成差异直接影响蒸汽裂解过程中的反应路径与产物分布特征。不同族组分在高温条件下生成的自由基类型与稳定性存在明显差异，进而改变乙烯、丙烯、丁二烯及芳烃等产物的生成比例。直链烷烃有利于低碳烯烃生成，环烷烃易促进芳构化反应，芳烃含量升高则会降低轻烯烃收率。通过分析族组成与裂解产物之间的对应关系，可明确结构因素对产物分布的影响规律，为原料选择与结构优化提供依据，实现裂解产物结构的有效调控。

**【关键词】**：石脑油；族组成；蒸汽裂解；产物分布；低碳烯烃

DOI:10.12417/2811-0536.26.05.018

## 1 石脑油族组成差异与裂解反应路径关联

石脑油作为典型的轻质烃类混合物，其族组成结构差异直接决定蒸汽裂解过程中的自由基生成模式与反应网络结构。不同族组分在高温裂解条件下的键能分布和断裂方式存在显著差异，导致初始自由基类型与浓度分布呈现结构依赖性特征。正构烷烃以 $\beta$ -裂解为主导路径，优先生成乙基、丙基等小分子自由基，有利于乙烯和丙烯的连续生成；异构烷烃因支链结构影响，更易发生氢转移与异构化反应，改变自由基稳定性与裂解速率。

环烷烃在高温条件下往往经历脱氢与开环反应，其生成的环状自由基具有较高活性，易进一步参与芳构化与缩合反应，使反应网络向芳烃和重质副产物方向延伸<sup>[1]</sup>。芳烃组分在裂解环境中热稳定性相对较高，但侧链断裂和缩合反应会改变自由基平衡状态，抑制轻质烯烃的形成，并提高焦炭前驱体的生成概率。族组成比例变化会改变体系中自由基浓度梯度及链反应传播速率，使裂解反应从单一链式断裂逐步转向复杂的耦合反应网络。

工业裂解炉操作中，不同来源石脑油因族结构差异表现出转化率和选择性的明显波动。高正构烷烃含量原料通常对应较高轻烯烃选择性，而芳烃和环烷烃比例升高则增加副反应路径的竞争程度，影响目标产物收率。族组成不仅决定初始裂解活性，还影响停留时间内的二次反应强度，使产物分布呈现系统性差异。由此可见，石脑油族结构与裂解反应路径之间存在紧密的内在关联，结构特征在微观层面主导反应演化方向。

## 2 族组成结构对裂解产物分布的调控机制

石脑油族组成结构的差异通过改变反应体系中的自由基类型分布、反应活化能需求以及链反应传播效

率，对裂解产物的生成比例产生显著调控效应。不同族组分的分子结构特征决定其在高温裂解环境中的初始断键位置和反应优先级，从而影响主、副反应路径之间的竞争关系。正构烷烃分子链规整、碳碳键分布均匀，在热激发条件下更易发生均裂生成小分子烷基自由基，这类自由基通过连续 $\beta$ -断裂和氢抽提反应促进乙烯、丙烯等低碳烯烃的形成，其产物谱以轻质烯烃为主，副产物比例相对较低。

支链烷烃的空间构型改变了分子内碳原子电子云分布，使叔碳位置更易形成稳定自由基，进而提高氢转移和异构化反应频率<sup>[2]</sup>。这类结构在裂解过程中易生成异构烯烃及少量烷烃重排产物，对丙烯及丁烯类产率具有提升趋势，但也可能提高副反应复杂度。环烷烃的分子环结构在高温下发生开环和脱氢反应，生成二烯类中间体与环状自由基，这些活性物种易进一步经历缩合与芳构化反应，使体系中芳烃及焦炭前驱体浓度升高，从而降低轻质烯烃的选择性。

芳烃组分因共轭结构稳定性较强，主环结构难以断裂，但侧链裂解与多环芳烃缩合反应会影响自由基池的平衡状态。芳烃比例偏高时，自由基复合几率增加，链反应终止速率加快，乙烯生成路径受到抑制，同时重质副产物及积炭生成倾向增强，对炉管传热效率和运行周期产生影响。族组成的变化还会改变反应体系中的氢自由基浓度分布，氢转移反应强度随之波动，进而影响烯烃稳定性与二次裂解程度。

工业操作实践显示，不同原料族结构对应的产物分布曲线存在明显差异。高正构烷烃含量原料通常对应较高乙烯收率与较低芳烃副产比例；环烷烃与芳烃含量增加时，丙烯与芳烃类产物比例提升，但乙烯选择性下降。裂解温度、停留时间与稀释比虽可调节产物结构，但族组成决定了反应网络的基础框架，工艺参数调整只能在既定结构条件下优化产物比例。通过

控制原料族比例,可在源头层面改变自由基生成路径与反应速率常数分布,使目标产物向高选择性方向转移,实现产物结构的精细化调节。

### 3 基于族组成优化的产物结构调节策略

石脑油族组成的优化需要建立在分子结构特征与裂解动力学参数匹配关系的基础上,通过调控原料中正构烷烃、异构烷烃、环烷烃及芳烃的比例,实现裂解产物结构的定向控制。原料预处理阶段可利用加氢精制、轻重馏分分割及重整抽提等工艺手段,对族组成进行结构性重构。降低芳烃和多环环烷烃含量,可减少高温条件下缩合与聚合反应发生概率,抑制焦炭前驱体生成,改善炉管传热效率并延长运行周期。提高适度比例的正构烷烃组分,有助于增强 $\beta$ -断裂反应路径占比,使反应网络向轻质烯烃方向延伸。

族组成优化还需结合目标产品结构进行针对性设计。若生产方案以乙烯为核心指标,应控制原料中长链正构烷烃比例,使裂解初级自由基更易形成乙基与丙基自由基,缩短二次裂解路径长度,减少副反应耦合概率。若丙烯或丁二烯需求提升,则可适当增加异构烷烃及部分环烷烃含量,通过提高氢转移反应活性与不饱和中间体生成速率,强化丙烯生成通道。在高附加值芳烃联产模式下,可引入一定比例的环烷烃组分,通过脱氢与芳构化反应增强芳烃收率,但需配合严格的温度梯度控制与停留时间优化,避免副产物过度生成。

从分子层面分析,族组成优化实质上是对反应体系自由基池结构进行调节。正构烷烃比例提高时,自由基浓度分布趋于均匀,链反应传播效率提升;芳烃含量降低后,自由基复合终止反应减少,有利于链式裂解持续进行<sup>[3]</sup>。通过在线气相色谱与质谱联用技术

监测裂解产物组成,可实时反馈族结构调整效果,并建立族组成与产物选择性之间的数学模型,实现数据驱动的结构优化。工业装置运行中,可通过原料掺混策略实现族比例精细调节。不同来源石脑油按设定比例混配后进入裂解炉,可在不改变主体设备结构的前提下实现产物结构调整。掺混方案应依据分子量分布、芳烃指数及烷烃指数等关键参数制定,使裂解炉出口轻烯烃选择性维持在稳定区间。与此同时,应综合考虑结焦速率、炉温分布及蒸汽稀释比等操作变量,保证族结构优化与工艺条件匹配。

族组成调节策略还可结合催化裂解或辅助裂解技术。引入选择性催化剂可降低特定键断裂活化能,使目标产物生成路径更具优势。通过调节催化剂酸性中心密度与孔径结构,可对环烷烃开环与芳构化过程进行控制,实现芳烃与轻烯烃之间的比例平衡。多维度协同调节体系下,原料结构、反应动力学及设备操作条件形成耦合关系,使产物分布更具可预测性与稳定性。在原料采购与生产计划层面,应建立族组成数据库与裂解产物分布对照体系,依据历史运行数据分析不同族比例对应的产物收率曲线。通过模型计算与实验验证结合,可明确族组成优化区间,实现从原料选择到产品输出的全过程结构调控,使裂解产物结构在既定生产目标范围内保持稳定与高效。

### 4 结语

石脑油族组成结构对裂解反应网络及产物分布格局具有决定性影响,不同族比例改变自由基生成特征与反应路径选择性,进而调节乙烯、丙烯及芳烃等产物收率。基于分子结构差异实施原料优化与结构匹配,可提升目标产物选择性并稳定装置运行水平,为裂解过程精细化控制提供可靠依据。

### 参考文献:

- [1] 董元成,张雷,倪晓晶,等.基于烃族组成的南疆凝析油石脑油馏分乙烯裂解性能模拟与优化研究[J].分析仪器,2025,(05):91-94.
- [2] 王小强,景媛媛,蔡小霞,等.石脑油与拔头油单独裂解及协同共裂解制乙烯技术研究[J].当代化工,2025,54(02):489-493.
- [3] 潘宇,陈冠洲,张宝泽,等.不同石脑油作乙烯裂解原料的评价研究[J].石油化工技术与经济,2025,41(01):15-17+33.