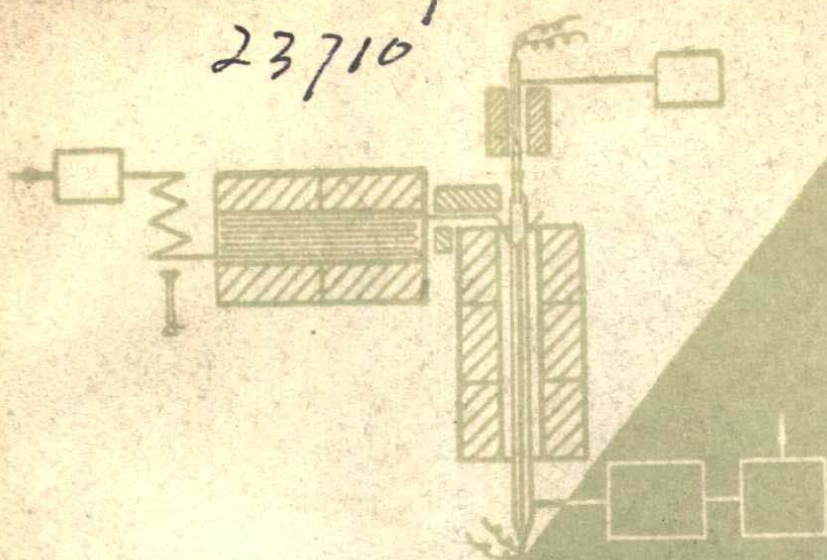


1270
甲-539 9.106/59
23710



基本有机原料译文集

第一輯

石油的裂解与分离

中国工业出版社

基本有机原料译文集

第一輯

石油的裂解与分离

中国工业出版社

本輯共十五篇文章，选自英、德、法文等期刊，其中有关裂解七篇，討論利用原油、石脑油、粗柴油以及低級烷烴等不同石油原料的裂解以制取烯烴的方法；分离提純方面五篇，其中有一篇介紹高純度乙炔的提純；一篇专論丙烯生产；另外二篇，其一是介紹建厂經驗，另一是介紹魯奇-魯尔瓦斯砂子裂解炉。

这些文章对目前在基本有机合成工业各部門从事科研、設計或教学等工作的同志，均有参考价值，領導同志也能从中了解到一些国外以石油产品为原料的基本有机合成工业的概况。

基本有机原料译文集

第一輯

石油的裂解与分离

*

化学工业部图书編輯室編輯（北京安定門外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙10号）

（北京市书刊出版事业許可証出字第110号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $7 \frac{7}{8}$ ·插頁1·字数202,000

1963年11月北京第一版·1963年11月北京第一次印刷

印数0001—2,209·定价(10-7)1.35元

*

統一书号：15165·2365(化工-196)

前 言

基本有机合成工业在我国还很年青，在国外也只有几十年的历史，但是其发展速度甚快，已经成为化学工业中一个生产规模宏大、技术水平较高的部门。这是由于基本有机化工原料与化学工业内部各专业以及国民经济各部门的发展有密切的关系。近年来，各国刊物上所刊录的这方面的文章，更是与日俱增。为了把这些资料介绍过来，我们编辑了这个译文集，以供生产、科研、设计及教学工作参考。

本译文集将介绍国外基本有机合成工业中比较成熟的建设经验、研究成果、生产技术与科学理论方面的专论以及技术经济评述等。其范围除石油化工及天然气化工外，还适当介绍利用煤、电石为原料，以至发酵法生产基本有机化工产品等方面的文章，希望能对我国当前基本有机合成工业的发展有促进作用，也能有较长时间的参考价值。今后，我们拟以不定期的译文集形式陆续分辑出版。

本辑主要介绍了石油化工方面的裂解、分离、提纯等资料，其中有几篇虽然发表得早一些，然而当前仍常为有关方面引用，所以仍选入以供参考。

本译文集的选题是我们委请北京化工研究院提出的。我们还得到其他有关单位和同志们在选题审稿等方面的帮助，从而提高了本译文集的质量，书此一併致谢。

由于工作才开始，还没有经验，在选题内容和编译质量方面一定存在不少缺点，恳切地希望读者多提意见，帮助我们这一工作做好，更好地为祖国的基本有机合成工业多做些工作。

化学工业部图书编辑室

1962.12.15

目 录

原油的热裂解.....	J. Wengler; H. Zeininger (1)
从石油烃（特别是从原油）裂解制取低级烯烃	
.....	H. Kamptner (27)
石脑油或粗柴油裂化制乙烯.....	C. C. King; J. Warburton (50)
低级烃的热解.....	H. C. Schutt (60)
从乙烷丙烷生产乙烯.....	H. C. Schutt (76)
沸腾层法从原油制取乙烯.....	A. Steinhöfer; O. Frey博士 (110)
管式热解炉的设计.....	H. C. Schutt; S. B. Zdonik (127)
烃类的低温分离.....	C. C. King (140)
烯烃的低温回收.....	L. B. Baper (155)
轻质烃的低温加工.....	A. W. Pratt; N. L. Foskett (167)
乙烯提纯——脱甲烷	
.....	J. R. Fair; W. L. Bolles; W. R. Nisbet (183)
从聚乙烯级纯度的乙烯中除去乙炔	
.....	R. E. Reifmeier; H. W. Fleming (202)
丙烯的新应用促使其生产增长.....	T. C. Ponder (212)
西德新建的一个石油化学工厂	Kurt. W. Schneider (222)
鲁其-鲁尔瓦斯砂子裂解炉及其在烯烃生产方面的应用	
.....	P. Schmalfeld (230)

原油的热裂解

—J. Wengler; H. Zeininger博士●—

在实验室试验中，对三种不同的原油和两种作比较用的轻汽油样品进行了热裂解。裂解温度、停留时间和加入的过热水蒸汽量均不相同。此外，还研究了反应管焦炭填料的影响。各种原料在裂解时，所得到的、产率与上述变数的关系基本相同。缩短停留时间（到0.1秒左右）和加入水蒸汽到五倍重量，则可使乙烯的最大产率提高；进一步缩短停留时间，乙烯的最大产率还可能提高；但继续提高水蒸汽量，则好些种原油的乙烯最大产率都没有提高。丙烯的最大产率则几乎不受停留时间和加入的水蒸汽量的影响。加入水蒸汽可大大降低原油的焦炭形成量，并且几乎可完全抑制由轻汽油中生成焦炭。这些结果曾与某些大工业方法的结果对比；两者大体上是相符的。用分析法测定裂解产物中的氢、乙烯和乙烷的结果表明，几乎无一例外，都有少量的乙烯和氢存在，就象 $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$ 这一平衡式的情况一样；在对乙烯产率最佳的试验条件下，平衡偏离移动特别大。

烯烃，尤其是乙烯和丙烯，作为许多溶剂和合成物质的原料，在化学工业中显得越来越重要。这里有一个重要的原因，就是目前可以大规模地用工业方法生产廉价的烯烃。一系列至今仍用乙炔作起始原料的生产方法，可代之以用乙烯作原料的生产方法，而且较为经济，因此，乙炔即逐渐失去其重要性。

起初，乙烯是由焦炉气或裂化气通过乙烷的热裂化以及在很大的范围内通过乙炔加氢而制得的。美国拥有丰富的石油，当时便首先以类似乙烷热裂化的方法，发展了裂解低沸点范围的烃类制取乙烯的技术。数年来，西德（原文系德国——译者注）的化学工业也采用了这一技术，并且通过紧张的研究工作将其进一步发

① 本文作者 Josef Wengler 和 Hamnelore Zeininger 在美茵河畔法兰克福—赫希斯特，赫希斯特染料公司任职，前曾任卢齐乌斯和布留宁格公司的技师。

展了。开始时多半是丙烷或者輕汽油被用作原料，在此以后，目前更新的方法系直接由原油开始进行生产，此种原油系自然界所提供的、高級烴类含量居多的混合物。

所有这些热裂解方法〔1〕的共同点是：待裂解的烴起初要稍加蒸发，然后单独或者在有水蒸汽存在的情况下，于有限的时间內升至較高的溫度；生成的最終产物要迅速加以冷却。此时，烴在吸收热量的情况下，即行分裂成一系列的分解产物。裂解过程可以控制到在尽可能高的限度內生成所希望的低級烯烴。此时，不可避免要同时生成副产物氢、炔类、低級石蜡烴（甲烷、乙烷等）、高級烴以及焦炭。但是，也还有一个經濟的做法，即制取高級烴；此时，裂解的目的不是为了获得最大的烯烴产率，而是要多生成可供利用的高級烴。

所得裂解产物的組成，其种类和数量除与原料的組成有关外，还与进行裂解时的物理条件有很大的关系。这些物理条件就是溫度、反应時間和是否有水蒸汽存在。

这些物理条件在目前采用的大工业方法中是以各种不同的方式实现的。图 1 概括了一些最重要的方法及有关其所用原料、水蒸汽用量、热量导入的形式、反应溫度、停留時間和最終产物等的資料。

反应溫度視所用方法的不同和欲得最終产物的不同而介于 $700-2000^{\circ}\text{C}$ 之間。原料多半是間接預热到尚不能分解的溫度，然后送入反应区，在反应区內使之达到要求的裂解溫度。为此所需以及裂解所需的热量是用燃烧气体（或油）与空气（或氧）的方法获得，或者用电的方法获得。热量系通过管壁传给烴，或者借助直接或間接加热的載热体如焦炭、砂、水蒸汽或陶瓷传给烴，最后，还可用混入燃烧气的方法将热量直接传给烴。

已經表明，最終的裂解溫度对于最終产品的組成來說是非常重要的，而在溫度差不太大的情况下，达到此最終溫度前的溫度过程（是否系指升高溫度的过程——譯者注）則是次要的。在一定的反应空間內，最終的裂解溫度与单位時間內的扩散量对单位

時間內帶入的热量的比值有关，并且可用調節这一比值的方法来加以影响。

单位時間內的扩散量与反应空間之比决定着反应時間。此反应時間应看作是从原料与热的載热体汇合时开始直到反应产物被冷却到約 500°C 时为止的平均停留時間；在此溫度下，裂解产物实际上不再发生变化。如果反应時間很短（例如在 900°C 时 < 0.1 秒），那么主要进行的是主反应，此时碳原子之間的鍵以及碳原子和氢原子之間的鍵即分裂^[34, 53, 61]。若停留時間較长，那么随这些主反应之后还要发生副反应，如岐化作用和合成反应（聚合作用）。尤其是合成反应，反应時間增加对它們是有利的；合成反应能降低烯烴的产率^[35]。

因为合成反应从动力学的观点来看系較高級数的反应，因此降低各反应物的分压时，与裂解过程相反，合成反应要受到影响。因此，低級烴，首先是低級烯烴的产率便要提高^[42]。如果加入水蒸汽进行稀释，那么焦炭的生成率也要降低，也就是說，由于水蒸汽量及其溫度不同的原因，导入的总热量中一大部份甚至于全部系由水蒸汽的热函所带入；因此，可通过外热式反应器热得多的器壁使水蒸汽的过热有所降低或升高。另外，在足够高的溫度下，焦炭量可能因水煤气反应而降低。此外，通过适当形式的导入装置和較高的流速，可达到使水蒸汽将烴与反应器壁隔离，这样便可防止生成的焦炭直接沉积在器壁上^[36]。

最后，裂解产物的組成还与原料的組成有关^[19]。由不带支鏈的烷所得到的乙烯产率最好；而由环烷烴，特別是芳香物质，則生成較少的气态产物、較多的液态产物、焦炭。

为了确定溫度、停留時間、水蒸汽加入量和原料性质这四种参数对裂解产物的組成影响如何，曾經用不同的原油和輕汽油（供比較用）进行了广泛的、有系統的实验室試驗。得到的結果曾以各种不同的大型装置进行驗証，驗証結果表明，发展和經營这样的装置是有益的。

試 驗

試驗系以小規模进行。原油通过量約在0.15—0.8公斤/小时之間波动，有的未加水蒸汽，有的加了水蒸汽。无水蒸汽裂解所用的装置如图2所示。裂解管一般是空的，仅在有几次試驗中管内填充了直径約4—6毫米的焦炭顆粒（Kokspebbles），以便通过試驗掌握焦炭对反应的影响。原油或輕汽油用一台加料泵經由电預热器（約可預热至350°C）送入直径30毫米、长80—100厘米的臥式裂解管。裂解管用石英或18/8—Cr/Ni鋼制成，分三段由外部加热，以力求在管的全长达到尽可能一致的溫度并使溫度在試驗時間內保持恒定。用Pt—Pt/Rh热电偶在管内四点測量溫度。位于中心的热电偶保护管直径为10毫米，因此，反应空間的截面乃为10毫米寬的圓环。反应混合物經過裂解管之后直接通过冷凝器，在此，液体部分于0°C下被分离。未冷凝的残余部分則收集于气量計中并在质谱仪中进行分析。开始試驗前，曾将装置抽真空以除去全部空气。試驗期間的压力約比大气压高5—10托尔（Torr）^①。試驗時間合計在15—45分钟之間。

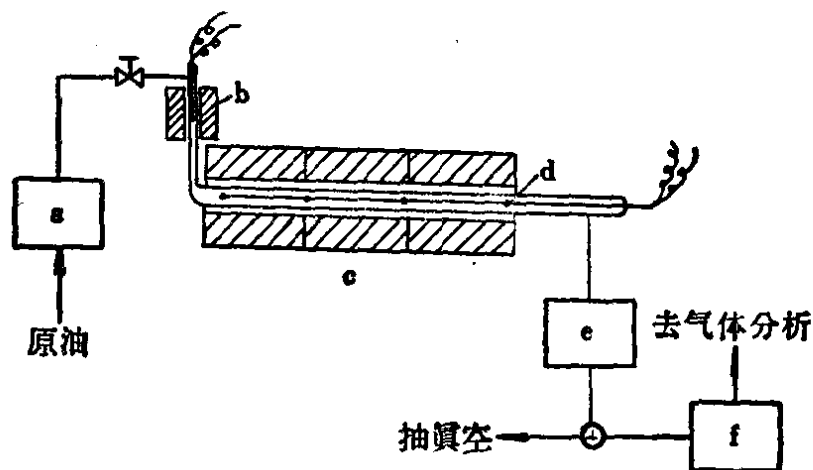


图2 原油无蒸汽裂解装置图

a—加料泵；b—原油預热器；c—裂解管；d—溫度測量点；
e—油分离用冷凝器；f—气量計

加水蒸汽进行裂解的試驗系用图3所示的石英装置进行。此时，裂解管（直径22毫米，长80厘米）是立置的，以便作为原料送入的油的周围都被水蒸汽所包围而不与管壁接触。此处，反应空間的截面为一6毫米寬的圓环。这种裂解管也規定分三段由外部加热。这样，在历时15—25分钟之久的試驗期間，沿管的全长可达到几乎恒定的內部溫度（請比較图4）。原油

① 1Torr=1毫米汞柱的压力；一个物理大气压为760Torr。

的加入和預热与不加水蒸汽試驗时相同。水蒸汽量为0.6—1.8公斤/小时，通过液体加料泵打入用气体加热了的、18/8—Cr/Ni鋼制的蛇管中汽化；然

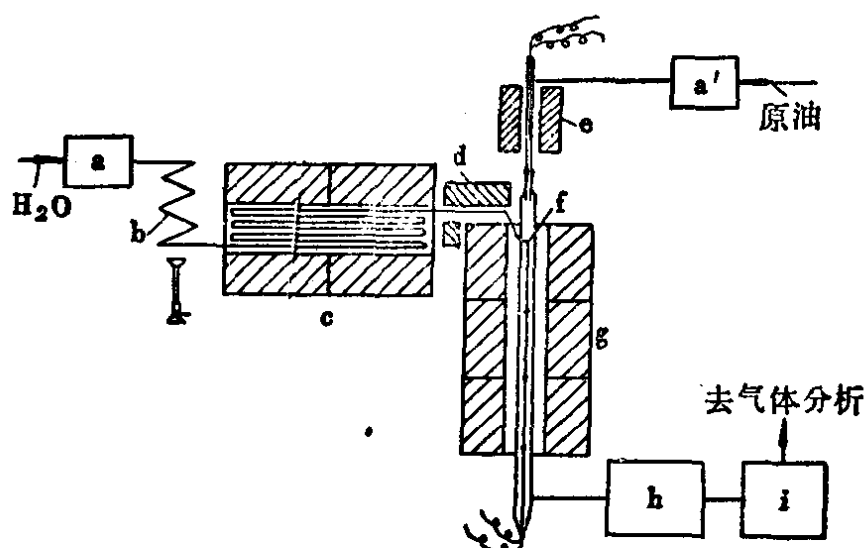


图3 原油加水蒸汽裂解装置图

a, a'—加料泵；b—汽化器；c—过热器；d—保温层；e—原油預热器；f—温度测量点；g—裂解管；h—油、H₂O分离用的冷凝器；i—气量計

后，水蒸汽在电炉內一长约6米的石英管中过热到950—1000°C。通裂解管的小导管配置得可以使水蒸汽成切綫方向吹入裂解管，从而可以冲刷裂解管的管壁。

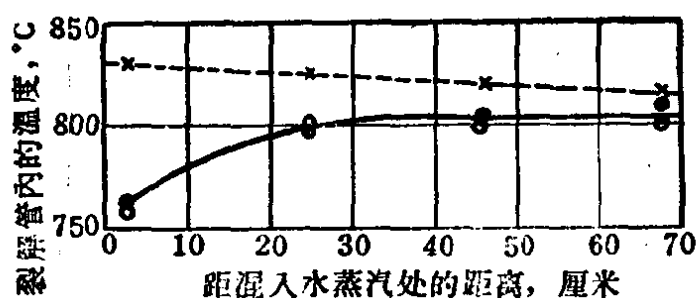


图4 裂解管内的温度分布

阿美石油公司油：H₂O：油=4.45；V=0.1秒（×，試驗开始之前；○，試驗开始2分钟后；●，試驗开始20分钟后）

停留時間系由反应空間的容积和气态或蒸汽态反应物的量計算之。同时，又以反应終点时的反应物組成为基准計算，因为可以認為，衡分子数的最大变化是在反应历程（die Reaktionsstrecke）的开始部分就已經发生了。在这种計算的情况下，不加水蒸汽进行裂解时，得出的最短停留时

間的数值可能会太小，而在有水蒸汽存在的情况下，誤差可以忽略不計。改变原油和水蒸汽的流入速度即可改变停留時間。

表 1 概示了在不同的裂解溫度、不同的停留時間、不同的水蒸汽量和不同的原油等条件下进行的試驗。用作原料的有三种原油和两种供比較用的不同的輕汽油。这些原料的特性数据如表 2 所示。根据需要的情况，曾测量了总气体的产率、各种单一气体 (H_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_6 、 C_4H_8 、 C_4H_{10} 、 CO) 的产率、液态最終产物 ($>C_4$ 的烴类) 的产率和焦炭的产率。

表 1 試驗概況

原 料	裂解溫度 °C	水蒸汽对原 料的重量比 q	停留時間 秒	結 果, 見	
				表	图
輕汽油 I	800到950	1.8	0.08	4	15, 16
	770到950	3.3	0.095		15, 16
	770到950	5.2	0.10	4	15, 16
輕汽油 II	805到955	1.8	0.06	3	14, 16
	850到950	1.8	0.085	3	14, 16
	780到930	1.7	0.135	3	14, 16
	760到970	1.8	0.35	3	14, 16
米納斯油	780到950	1.9	0.09	4	14, 15, 16
	780到950	3.1	0.09		15, 16
	760到960	5.3	0.10	4	15, 16
卡塔尔油	600到890	0	1.0	6	5, 14, 16
	580到900	0	2.5	6	6, 14
	500到690	0	5		7, 14
	780到975	1.65	0.095	4, 6	8, 14, 15, 16, 17
	700到970	1.70	0.15		9, 14
	610到890	1.77	0.38		10, 14
	760到870	1.68	1.00	6	11, 14
	720到985	2.7	0.10		12, 15, 16, 17
	770到965	5.0	0.10	4	13, 15, 16, 17
阿美石油公司油	720到940	1.78	0.09	4	14, 15, 16
	775到980	2.9	0.09		15, 16
	765到955	4.8	0.10	4	15, 16

表 2 原料的性能数据

原 油	20°C时的 密度	20°C时的粘度 E°	C:H 的 重量比	康拉德孙試驗 (焦化試驗) [56]	沸騰范围 (5~50%) °C	平 均 分子量
輕汽油 I	0.688	0.92	5.40	—	39到73	90
輕汽油 II	0.695	0.92	未測量	—	63到95	未測量
米納斯油	0.840	1.9(50°C时)	6.50	2.9	149到>350	289
卡塔尔油	0.826	1.3	6.46	1.5	90到270	197
阿美石油公司油	0.857	1.8	6.67	3.5	108到317	217

結 果

图 5 至图 13 所示的是試驗卡塔尔油时观察到的、总气体产率、某些单一气体的产率和焦炭产率（均以对加入原料重量的百分率表示）与最終的裂解溫度的关系。下面討論的試驗卡塔尔油时溫度、停留時間和水蒸汽加入量的影响对于其他进行过試驗的原料也同样适合。

溫度的影响 由图 5 到图 13 的曲綫可以看出，生成的总气体量最初随溫度的升高而增加，經過最高点后，在高溫下又下降。焦炭量是一直上升的，而液态的最終产物的量則下降。

另外，由图中也都可看出，除氢和乙炔以外，所有气体的产率曲綫都有明显的最高点，但与各个最高点相当的溫度又随各个气体而各不相同。甲烷产率曲綫的最高点在大多数場合下都超出了測量的溫度范围。从热力学的观点来看，溫度升高有利于氢和乙炔的生成，因此从图上可看出，氢含量和乙炔含量是随溫度的升高而增加的。

得到的溫度关系与已有的研究結果相符，可参見在有水蒸汽存在下裂解石油和汽油[37]、裂解丙烷、丁烷和石油残渣油[35]和裂解残渣油[38]的文献。

在同一停留時間下，气体产率最高点的达到是由于生成反应（die Bildungsreaktion）竞相发生而导致消耗反应（die Verbrauchsreaktion）之故。这样的消耗反应一部分是分解为低級烴

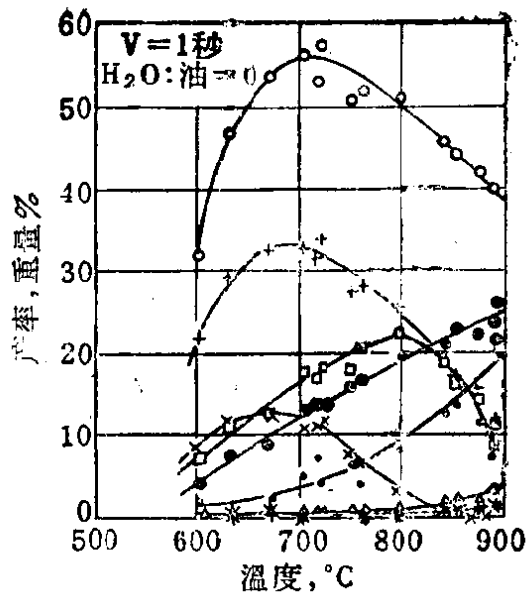


图 5

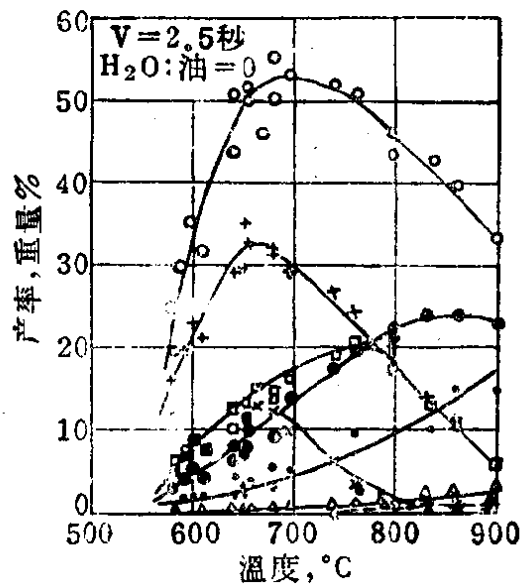


图 6

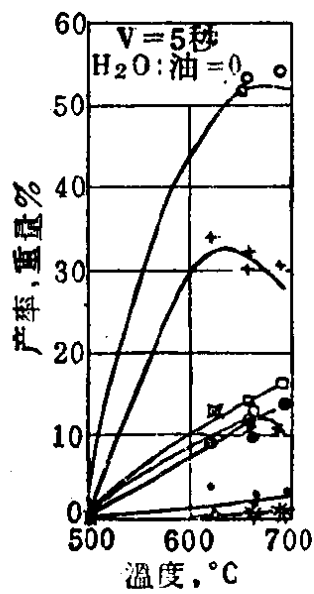


图 7

图 5 到图 7 試驗卡
塔尔油时的 測量結果

- 总气体(到 C_4 烃)
- + 烯 烃(乙烯+丙烯+丁烯)
- 乙 烯 · 焦炭
- × 丙 烯 △ 氢
- 甲 烷 --*-- 乙 炔

(如果消耗的是乙炔，則分解为氢和碳)的二次分解反应。但是，烴多半还是消耗于合成反应，例如聚合和縮聚，或者是发生轉化，例如异构化或脫氢。連續芳构化和不断脫氢最終要导致生成焦炭^[39]。

在同一停留時間下，气体产率最高点的情况是：气体中碳原子数越高，相当于最高点的溫度越低。因此，最高点按溫度递增排列的順序是：丁烯，丙烯，乙烯。此外，最高点的高度也以同样的順序递增。这两种情况表明，高級烯烴比低級烯烴容易分解。另外，如果比較一下碳数相同的不飽和烴和飽和烴，那么，飽和烴的最高点附近更平坦、更低，与其相当的溫度也稍低。除甲烷以外，其他飽和烴的产率曲綫均未繪入图中，以免使图面复杂化。

焦炭填料的影响 在不加水蒸汽时进行的、停留時間为1秒的裂解試驗中，檢驗了一下用充滿焦炭顆粒的裂解管試驗和用空裂解管試驗时产率是否有区别。

在两种情况下，無論是气体产率还是焦炭产率都相同。由此可見，在停留時間約为1秒时，表面反应不起作用。以前在裂解甲烷时，也发现过类似的現象。与此相应，在空裂解管中进行裂解試驗时，管壁材料（石英或18/8-Cr/Ni鋼）也沒有影响。

停留時間的影响 用卡塔尔油作原料进行裂解試驗所得的結果有两种：一种是不加水蒸汽的、較长停留時間范围（1秒到5秒）內的試驗結果，如图5到图7所示；另一种是加入水蒸汽的、較短停留時間范围（<1秒）內的試驗結果，如图8到图11（应为到图13——譯者注）所示。

原則上可以預料，停留時間較短时，副反应（消耗反应）的作用会較小，因此低分子烴的产率会提高。事实上，随着停留時間的縮短，气体的总生成量以及乙烯和丙烯的最大产率也都提高。此外，停留時間越短，相当于生成的总气体量以及单一气体产率最高点的溫度也越高。停留時間較短时，液态最終产物量至少在較高溫度的范围内是較少的。

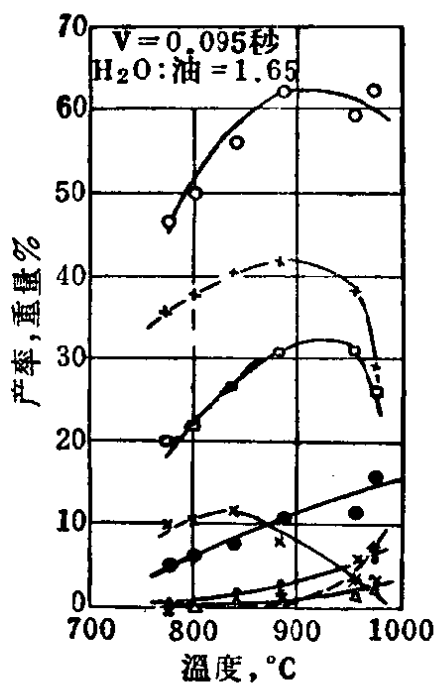


图 8

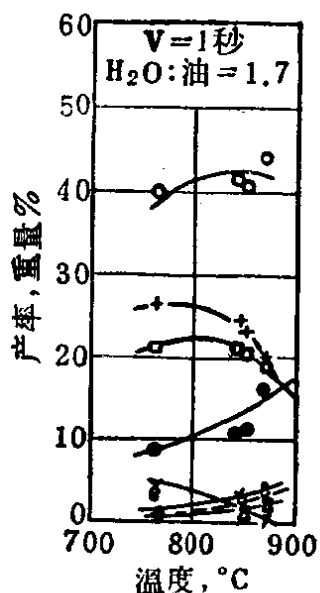


图 8 到图 13 試驗卡
塔尔油时的測量結果
(符号說明見图 5 到
图 7)

图 11

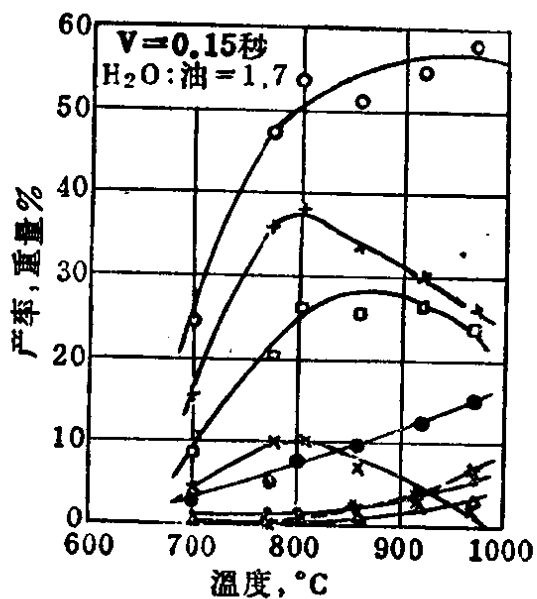


图 9

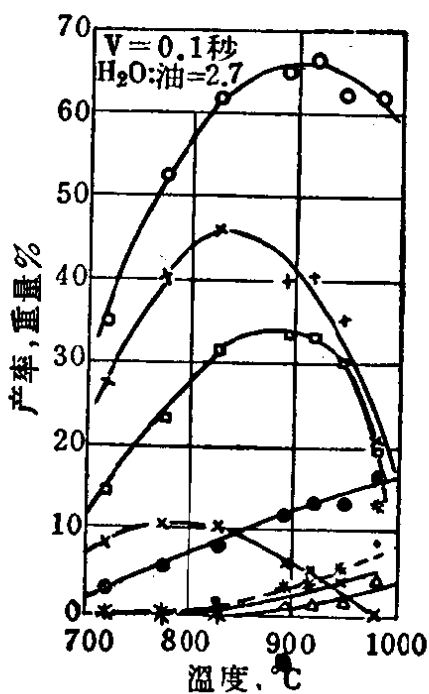


图 12

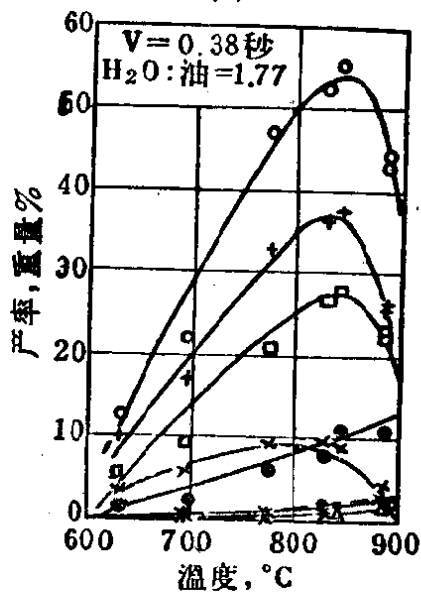


图 10

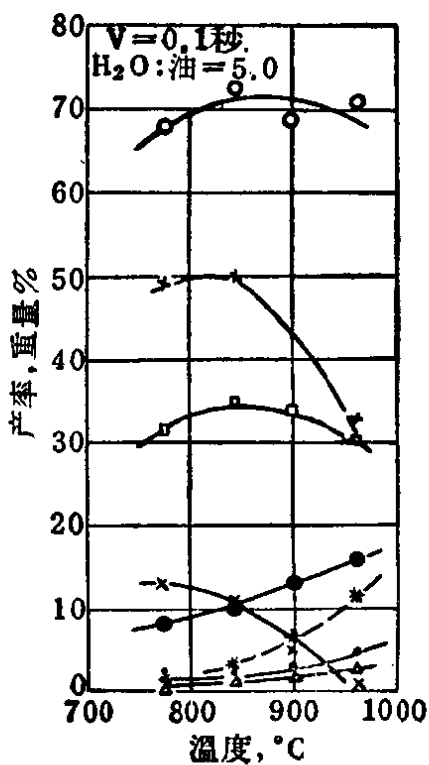


图 13

随着停留时间越来越短（在加入水蒸汽的情况下），丁烯、丁二烯和乙烷也同样有增加。当停留时间缩短时，所有其他气体，首先是甲烷的产率一直下降。焦炭量也随停留时间的缩短而稍有下降。

用轻汽油只试验了以 1.8:1 的比例加入水蒸汽时短暂停留时间的影响。表 3 所示为在选定的三点温度下这一影响的情况。可以看到，轻汽油的情况与卡塔尔油的相似。首先，乙烯的最大产率随着停留时间的降低也急剧上升，且向较高温度之方向移动。就其他气体的最大产率而言，与卡塔尔油相比，其高度与停留时间的关系较小，而最大产率所相当的温度与停留时间的关系则较大。

裂解 C_2 烃和 C_3 烃、裂解丁烷和天然汽油时（均不加水蒸汽），气体产率与停留时间也有类似的关系[43, 44]。

如果把各种气体的产率数据作为停留时间的函数并以温度作为参数在坐标图上标点，那么，适应于生成反应与消耗反应之间的竞争情况，得到的曲线便具有通过最高点的倾向。在低温（ 800°C ）范围以内，例如，裂解轻汽油的乙烯产率就随停留时间的降低而降低（卡塔尔油的情况也类似）。显然，此处乙烯产率的最高点是在停留时间比测量过的停留时间更长的時候（ >0.35 秒）出现的。温度越高，则移至最高点所经过的停留时间越短； 900°C 时最高点在停留时间约为 0.15 秒处， 960°C 时最高点则在停留时间比 0.06 秒还少的地方。这是由于在较高的温度下，生成反应和消耗反应比在低温下进行得更快。丙烯、丁烯、丁二烯和乙烷也具有同样的结果。

如果在同一温度下对比乙烯、丙烯和丁烯的产率，那么可以看出，烯烃的碳原子数越多，其产率移至最高点所经过的停留时间也越短。

图 14 所示是在水蒸汽与油之比接近相等的情况下裂解卡塔尔油和轻汽油时观测得到的乙烯和丙烯的最大产率与停留时间的关系；以及停留时间约 0.1 秒时裂解米纳斯油和阿美石油公司油所

