

国外石油化工

2. 裂解部分

上海科学技术情报研究所



国外石油化工

2. 裂解部分

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海东方红印刷厂印刷

1971年12月出版

代号: 1634042 定价: 0.50元

(只限国内发行)

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

备战、备荒、为人民。

独立自主、自力更生。

前 言

随着三大合成材料迅速发展,石油化学工业已经成为国民经济中的重要部门之一。

我国有着丰富的石油资源。在光辉的毛泽东思想照耀下,我国的石油和石油化学工业正在一日千里地迅猛发展。在毛主席关于“工业学大庆”的光辉指示下,大庆式的油田和石油化工厂已在全国遍地开花。

遵照伟大领袖毛主席“独立自主、自力更生”和“知彼知己,百战不殆”,“洋为中用”的教导,我们在上海市化工局、纺织局、轻工业局、手工业局革委会大力支持下,由高桥化工厂、燎原化工厂、上海试剂总厂、上海助剂厂、超声波仪器厂、石油化学研究所、合成树脂研究所、合成纤维研究所、上海化工研究院、日用化学工业研究所、华东化工学院、化工三校、复旦大学、华东师大、上海外国语学院、上海图书馆的革命同志参加,搜集了近三年的国外石油化工方面的部分资料,汇总成《国外石油化工》出版,内容共分八册:1. 综述;2. 裂解;3. 分离;4. 乙烯;5. 丙烯;6. 丁烯与丁二烯;7. 芳烃;8. 其他。将陆续提供给我国奋战在石油化工战线上的广大工人、革命干部和革命技术人员,为在赶超世界先进水平中作参考。

由于我们对毛主席著作认真学习得不够,水平有限,在编写过程中肯定会有缺点错误,希同志们加以指正。

上海科学技术情报研究所

1971 年 12 月

目 录

I. 烃类裂解制烯烃的技术概况	1
一、裂解制烯烃的原料	1
二、深度裂解技术的发展	4
三、烯烃生产规模趋向大型化	10
四、重质油和原油裂解技术的发展	11
五、烃类裂解同时制乙烯乙炔	12
II. 烃类裂解制烯烃的方法	13
一、管式炉水蒸汽裂解法及过热水蒸汽裂解法	14
1. 斯东-韦勃斯特超选择裂解法 (USO 法)	15
2. 鲁姆斯短停留时间裂解炉 (SRT 法)	16
3. 福斯特-惠勒 (FW) 裂解炉	19
4. 西拉斯裂解炉	21
5. 凯洛格过热水蒸汽裂解法	27
6. 赫希斯特 CVG 过热水蒸汽裂解法	30
二、移动床与流化床裂解法	31
1. 砂子炉裂解法	31
2. 赫希斯特连续焦化裂解法	33
3. 菲利普卵石加热器裂解法	34
4. BASF 焦炭流化床裂解法	36
5. BASF 流化流动床裂解法	37
6. 焦炭热载体原油裂解 KK 法	38
7. 宇部强制循环流化床裂解法	40
三、氧化裂解法	42
1. BASF 浸没燃烧裂解法	42
2. 伊斯特曼燃烧裂解法制乙炔乙烯	44
3. 赫希斯特高温裂解法 (HTP 法)	44
4. SBA 裂解法制乙烯乙炔	46
5. 堤繁减压裂解法 (TVO 法), 吴羽火焰裂解法	47
6. 吴羽高温水蒸汽裂解法制乙烯乙炔	49
7. 神户制钢所火焰裂解法	49
四、固定床蓄热炉裂解法	51
1. 乌尔夫裂解法	51
2. ONIA-GEGI 固定蓄热式原油裂解法	55
3. 考巴斯水蒸汽原油裂解法	56

五、液体热载体——熔盐,熔铅裂解法	57
1. 熔盐热载体裂解法	57
2. 熔融铅热载体裂解法	58
六、催化裂解法.....	59
1. 卡泰洛催化裂解法	60
2. 日本挥发油公司原油催化氧化裂解法	60
3. 法国 ONIA 原油裂解法	61
七、加氢裂解法.....	61

I. 烃类裂解制烯烃的技术概况

利用石油作原料,生产化工产品,起始于二十年代,但进展缓慢。直到第二次大战以后,合成塑料如聚氯乙烯、聚苯乙烯;合成纤维如尼龙纤维、聚酯纤维、聚丙烯腈纤维;合成橡胶如丁苯、丁腈橡胶等相继出现。造成石油化学工业在50年代以后的飞速发展。

从石油裂解可以制得乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔同时还可得到苯、甲苯、二甲苯,这些烯烃和芳烃都是生产三大合成材料以及各种有机化工产品的重要的基础原料,其中尤以乙烯在石油化工中占重要地位。在国外,往往以乙烯的产量来反映各国石油化工发展的水平。

随着石油化工的迅速发展,烯烃需要量增加,制造烯烃的石油烃类裂解的技术,1950

年特别在1960年以后也相应地有了很大的发展。

裂解制烯烃近几年来发展的趋势可归纳为:

一、扩大裂解制烯烃的原料。从乙烷、丙烷、石脑油为原料,发展到采用煤油、粗柴油、重油以及原油作原料;

二、采用高裂解温度,短反应停留时间的深度裂解技术,以提高乙烯的得率;

三、裂解制烯烃的生产规模的大型化发展;

四、原油裂解技术以及烃类裂解同时制乙烯、乙炔的技术有所发展。

一、裂解制烯烃的原料^[1~10]

裂解制取烯烃的原料,是与各国的石油资源和炼油厂炼制型式有着密切的联系。此外在选择适当的原料时还应考虑到原料的组成,价格,以及裂解联产品的价值。

在美国和苏联,因为有较丰富的油田气和石油资源,并且还有规模较大的炼油工业,因此乙烯的来源主要是依靠油田气和炼厂气。油田气(天然气)经冷冻分离后,得到的乙烷和丙烷,作为裂解制乙烯的原料。

以美国为例,它从天然气中的乙烷、丙烷裂解所得到的乙烯约占乙烯总量的65%;炼厂气制得的乙烯为26%;其余9%来自天然汽油和液体烃。

美国的炼油厂的加工型式,主要是以获得最大量的汽油为目的。但是从原油获得的直馏汽油量是有限的,因此必须采用深度加工的技术,如催化裂化,催化重整,加氢裂解,

延迟焦化等重整方法,使重质馏份油变成所需的汽油,据报道美国炼油厂汽油的产率为原油的42%。在汽油加工过程的同时,有大量的轻质烯烃产生。美国曾作估算,一个典型的美国炼油厂,每天炼油能力10万桶,则副产的乙烯约有5.6万吨/年(假设拔顶气、乙烷、丙烷都裂解成乙烯)。

预计美国今后制乙烯的原料仍将以乙烷、丙烷为主,但所占的比重,将稍有下降。近几年来由于美国从天然气中回收的丁烷数量增加,出现丁烷过剩现象。因此石油化工厂正在采用正丁烷作为补充的裂解原料。此外由于副产物丙烯、丁烯需要量的增加,使用异丁烷、石脑油或粗柴油作原料的比重将有所增加。

苏联1966年乙烯生产的计划情况是:来自炼厂气占89%;石脑油的约占7%;其余为来自焦炉气。

西欧和日本,石油资源少,没有大量油田气,因此裂解制乙烯的原料,主要为石油的直馏馏分。西欧的炼油工业与美国不同。大多数炼油厂是以生产低量的汽油的需要而设计的。汽油的产率约为原油的18%。汽油中所需的辛烷值,可以从直馏汽油催化重整而得到满足。除了这部分汽油外,其余都作柴油和燃料油。炼油过程就不需象美国那样深度加工的装置,因此也就没有大量的炼厂气体,提供生产乙烯之用。依靠炼厂气生产的乙烯,在西欧仅占6%,石脑油或重质油裂解所得的乙烯约占89%,其它5%来自焦炉气。日本的情况大致和西欧相似。某些国家和地区的生产乙烯的原料情况示于表1。

表1 生产乙烯的原料情况(%)

原 料	美 国	西欧及日本	苏 联
天然气(乙烷丙烷)	65		
炼厂气	26	6	89
石脑油(包括其它直馏油)	9	89	7
焦炉气		5	4

在西欧和日本由于对乙烯的需要量还在不断增长,而炼油工业的发展赶不上石油化工的发展,石脑油的资源就显得很紧张。因此一些公司除了积极在裂解技术上提高乙烯得率外,还使用重质油如粗柴油,重油以及原油直接裂解。但石脑油仍占绝对优势地位,预计采用石脑油制乙烯所占比例还将继续上升。

目前国外发展采用重质油作原料的因素,除了石脑油供应不足外,还有一个重要因素:就是除了乙烯外可以同时得到丙烯、丁二烯、芳烃等有价值的联产品。这些产品的需求量近年来增加很快。

裂解制烯烃的原料与原料的组成有着重要的关系。原料中氢含量越大,则越易裂解,乙烯得率越高。同时,原料烃的分子量越低,乙烯得率越高。直链烷烃要比异构烃或环烷烃容易裂解。各种不同的原料,其分子量和氢含量与裂解产物的关系示于表2。

表2 裂解产物的得率与原料烃的分子量和氢含量的关系(重量%)

	乙烷	丙烷	石脑油	粗柴油	原油
分子量	30	44	97	200	310
原料中氢含量	20.0	18.2	15.5	13.6	13.2
产物得率%					
乙烯	77.0	43.0	31.4	21.0	22.0
废气($\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}$)	14.8	30.0	20.4	12.6	13.6
C_3 馏份	2.9	16.0	12.4	12.5	14.8
C_4 馏份	2.6	3.0	5.7	10.2	6.2
C_5 以上馏份	2.7	8.0	30.1	43.7	43.4
除乙烯外的副产	23.0	57.0	68.6	79.0	78.0

从表中可以看出,采用乙烷作原料,乙烯得率最高,副产物最少。采用液体油作原料时,必须考虑副产品的利用值,若是要获得最大产率的乙烯,则石脑油作原料是较合适的。

采用轻质原料可以得到较高的乙烯得率,并且设备投资费用也较低。同样建造年产乙烯45.4万吨的工厂,采用乙烷作原料投资为3千万美元,而以粗柴油作原料时则投资需增加到4.2千万美元。

利用原油作为裂解原料,近几年来已在外国引起很大的注意。采用原油作原料主要有下列的优点:(1)原油价格便宜;(2)原油来源稳定,资源丰富;(3)原料可以不受炼油厂的限止;(4)可以得到多种副产品。但是原油的组分复杂,还含有高量的不挥发物和沥青等。所以在采用原油作原料时,裂解的工艺要比裂解轻质油困难得多。特别象裂解过程中结焦问题,在管式炉中到目前为止尚不能解决。虽然管式炉已改进到可以处理粗柴油。

由于西欧和日本石脑油供应紧张,原油制乙烯的问题就特别受到注意。这些国家的化工厂大都采用非管式炉型式的裂解方式来解决原油的结焦问题。采用原油作原料的工厂现在已经工业化或正在工业化的已有很多,象西德BASF的焦炭流化床,鲁奇的砂子炉,赫希斯特高温裂解,法国的欧尼亚蓄热式裂解,日本吴羽的高温水蒸汽裂解等。

经济地得到烯烃和芳烃，同时最低限度地生产一些燃料。一个典型的，以原油为原料生产化工产品为主的化学炼油厂流程图示于图2。

由于近几年来炼油工业取得了粗柴油高温水蒸汽热裂解和加氢裂解两项重大的改进，这两项新的转化技术结合催化重整使起始原料与化工产品有了很大的弹性，加氢裂解的技术已发展到可以加工重质组分如脱沥青的釜油。加氢裂解能使重质油更多地变成

中馏份油以用作水蒸汽热裂或重整，可以获得更多的化工原料和汽油，同时加氢裂解还可以大大降低残渣油的量。

目前欧洲已有二个这种类型的化学炼油厂，一个在西德，一个在西班牙。欧洲的石油化学公司已发觉这种化学炼油厂可以降低化工原料的成本。他们预计这种趋势在一定时间后还会发展。据称到1975年西欧又有四个这种类型的工厂投入生产，两个在西德，两个在英国。

二、深度裂解技术的发展^[1,6,9,11~18,30]

高温热裂解制烯烃的方法已有三十多年了，虽然有各种不同的加热方式和各种不同的炉型，但管式炉裂解在制造乙烯的方法中仍占优势。1956年以后管式炉是向高裂解温度和短停留时间的深度裂解发展。目的是达到更高的烯烃得率和更有选择的产物分配。

裂解深度

裂解深度的变化在实际操作中就是改变裂解管出口的温度。裂解管出口温度与用以衡量裂解深度的动力裂解深度 (Kinetic Severity Function 简写 KSF) 的函数关系

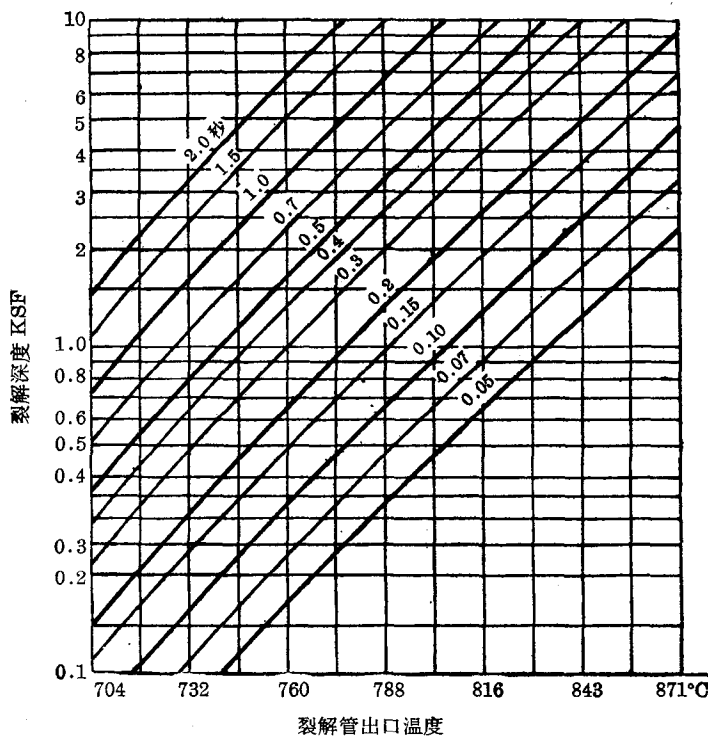


图3 馏出油裂解——在恒定当量时间下裂解管出口温度与裂解深度的关系

参见图3。

管式炉在用石脑油裂解时，裂解深度与裂解产物分配的变化如图4所示(假定原料烃进料量，水蒸汽稀释量，裂解管出口压力都不变)。

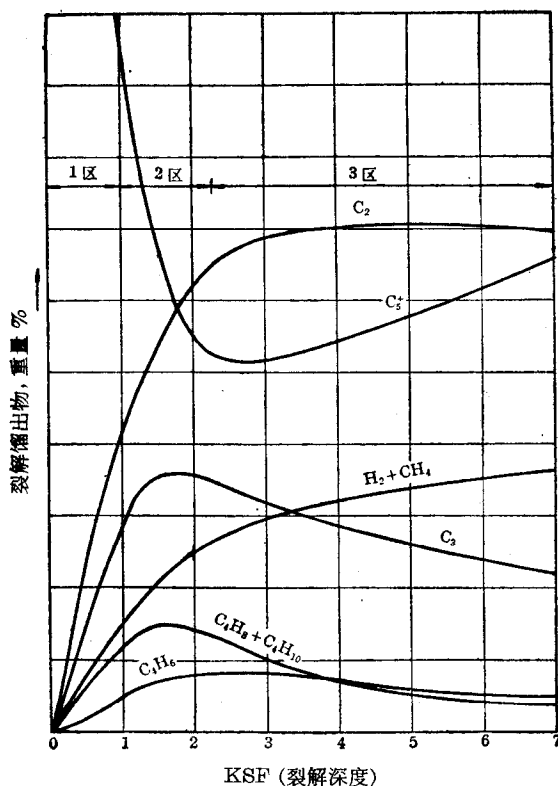


图4 石脑油裂解——不同裂解程度的产物分配

图中裂解深度分为三个区：KSF 0~1为浅度裂解，在这个区主要反应为原料中的饱和物(C_5+)迅速下降，生成乙烯、丙烯、丁烯等，第二区内主要反应表现在 C_5 以上烃继续下降，乙烯、丙烯、丁二烯、甲烷、氢等继续上升很快，但速率逐渐减慢。丙烯、丁烯在KSF1.7时峰值最大。

在第三区内，一次反应实际上已经停止，产物组成进一步的变化是由二次反应造成。 C_5 以上馏分原来含有的饱和烃，经过裂解反应达到了最低值，而随着裂解深度的加深，丙

烯和 C_4 烃降解生成稳定的芳烃使 C_5 以上烃的量回升。 C_2 烃的峰值出现在KSF约为5时，而丁二烯峰值则在KSF为2.5时。

目前，工业上管式炉连续裂解，采用KSF为3.5~4的裂解深度，是可以实际应用的最高数。在五十年代最高的裂解深度相当于KSF 1.5~2.0。

裂解反应的停留时间

缩短裂解反应的停留时间有利于提高轻质烯烃的得率和减少副反应的生成。现在的停留时间仅为过去的三分之一还不到，在0.2~0.5秒之间。

用石脑油裂解时，停留时间与产物得率的影响见表3所示。停留时间对产物乙烯、丙烯的关系参见图5。

表3 石脑油(沸程33~155°C)裂解时，停留时间对产物得率的影响

实验编号	1	2	3	4
停留时间(秒)	0.7	0.5	0.45	0.4
水蒸汽/石脑油(重量比)	0.6	0.6	0.6	0.6
裂解出口温度(°C)	760	810	850	860
乙烯得率(重量%)	24	26	29	30
丙烯得率(重量%)	20	17	16	15
热裂汽油(重量%)	24	24	21	19
汽油中芳烃比例(重量%)	41	57	64	69

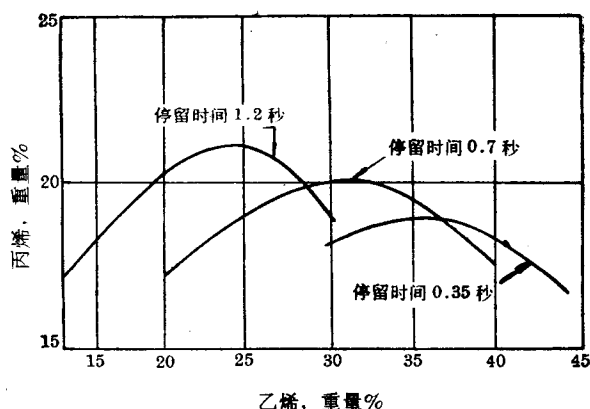


图5 SRT管式炉轻石脑油裂解停留时间与产物乙烯、丙烯的关系

裂解温度

裂解温度是一个重要因素，深度裂解要求较高的裂解温度，同时短停留时间要求较大的热通量。裂解温度高有利于生成低碳烯烃特别是乙烯。斯东-韦勃斯特公司曾对裂解温度与产物分配的关系作了研究。其结果见表4。

表4 裂解温度与一次产物的分配的影响

原 料	正戊烷		异戊烷	
	600°	1000°	600°	1000°
裂解温度 °C				
产物组成				
氢	1.2	1.1	0.7	1.0
甲烷	12.3	13.1	16.4	14.5
乙烯	43.2	46.0	10.1	13.6
丙烯	26.0	23.9	15.1	20.3
总 C ₃ 及 C ₃ 前组分	82.7	84.1	42.4	49.4
异丁烯	—	—	34.0	22.5
丁烯-1	17.3	15.9	10.1	13.6
丁烯-2	—	—	13.5	14.5
总 C ₄	17.3	15.9	57.6	50.6
总 计	100.0	100.0	100.0	100.0

在以石脑油为原料时，若进料速率和水蒸汽稀释量固定，裂解深度提高（裂解温度增高），裂解产物中乙烯得率也提高，而丙烯则相应下降。乙烯、丙烯得率与裂解温度的关系见图6。

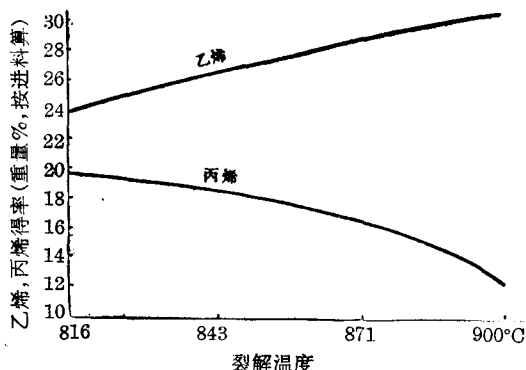


图6 石脑油裂解时，裂解温度对乙烯、丙烯得率的影响

裂解温度与裂解深度的关系参见图3。

由于提高裂解温度需要有更大的热通量，因此裂解管的金属必须耐高温和长期使用。在五十年代金属管材只能耐800°C以下，目前管金属已能在1070°C下长期使用，这些材料有铬镍25-20, 27-37以及其它奥氏体铸钢，特别象离心铸造的HK40，已有很多裂解炉采用。五十年代裂解管出口温度最高为750°C，现在深度裂解可以在900°C左右。据最近报道，又有一种以钴为主体的耐高温合金钢，最高温度可达1300°C。

水蒸汽稀释的作用

现在所有工业化的管式炉裂解都使用水蒸汽作稀释剂。水蒸汽加入的作用：

(1) 可以降低烃的分压，从而能提高裂解产物烯烃的选择性；

(2) 降低了在反应区内高沸芳烃的分压，从而减少在裂解管内的结焦和热裂解气在管道表面上积存重质焦油，据报道，水蒸汽还可以清除裂解管中的积炭，使炭与水蒸汽反应生成一氧化碳而逸掉；

(3) 水蒸汽能对金属管表面起一定的氧化作用，能明显地减少管金属中铁和镍对裂解的催化效应，否则，铁和镍会促进炭的生成。

水蒸汽的使用量与原料类型，裂解深度，产物分配，裂解管的特性，管出口压力等因素有关。当裂解管出口压力为1大气压时，各种原料与水蒸汽量的比例大致如表5所示。

表5 不同原料裂解时，水蒸汽与烃的比

裂 解 原 料	水蒸汽/原料重量比
乙 烷	0.25~0.40
丙 烷	0.30~0.50
石 脑 油	0.50~0.80
粗 柴 油	0.80~1.00

低的操作压力与增加水蒸汽稀释量有同样的好处。但压力过低的话，影响到后面工段的压缩问题，需要加大动力设备造成能量消耗和投资费用的增加。

由于采用了深度裂解的技术,温度高,接触时间短,分压低等措施,使烃类裂解制乙烯的得率能不断提高。五十年代最好的管式炉装置,乙烯的得率为15%左右。目前采用深度裂解,乙烯得率可达30%以上,约比过去增加了一倍。

管式裂解炉的设计

管式裂解炉的设计上相应也有很大的改

进。这些改进主要表现在提高了传递裂解管的热量。因为提高裂解深度,缩短停留时间就必须要求能很快地将热量输送至反应气体。主要改进有以下几点:

(1) 裂解炉内裂解管排列的方式,在四十年代辐射管是贴壁排列,后来改进为位于炉中央的单组或几组水平式盘管,从炉两壁的燃烧器加热。但这种形式不能适合当前的高温裂解。因为水平式辐射管的支架露于炉膛内经不起这样高的热通量。因此在1964年

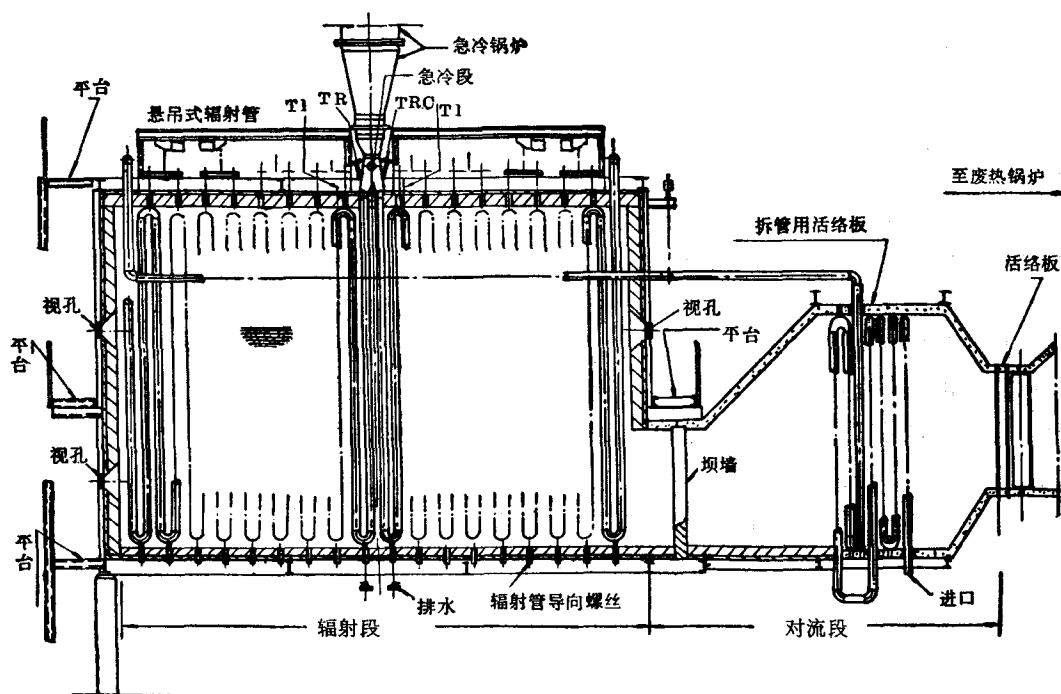


图7 竖式管式炉的结构

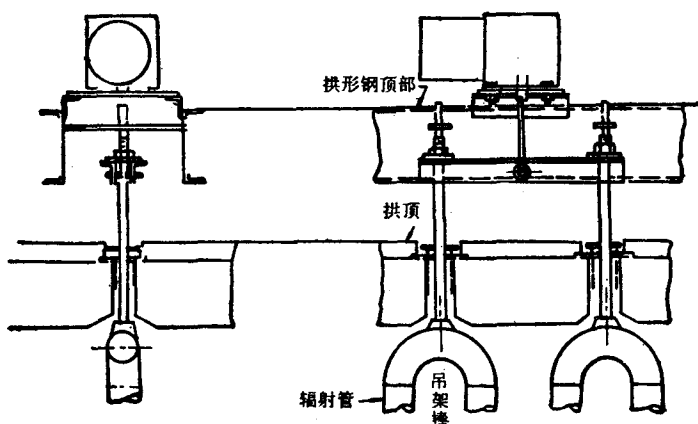


图8 竖式辐射管有悬吊弹簧的支架

以后箱式炉内的辐射管已作进一步改进, 安装成垂直式(图7)。辐射管悬吊于炉内, 吊架隐蔽在炉内耐火材料的深处, 使吊架的金属材料不直接受到热的辐射。吊架的式样见图8。采用炉两壁加热方式。

(2) 单只裂解炉的生产力比过去大大增加。每只炉内裂解管由过去的二组管提高到12组管, 每炉烃进料量五十年代为7.5吨/时, 目前提高到最大的有45吨/时。目前大型的裂解炉, 每炉的乙烯生产能力达到5万吨/年。

(3) 裂解温度, 热通量等往往受到辐射管金属材料的限止, 目前管金属材料的最高温度已可达到1070°C。可以用各种镍铬钢35-20, 25-20, HK 40(25Cr-20Ni)离心铸造钢等。

(4) 辐射管的平均热通量从五十年代9000 提高到目前 25,000 Btu/时·时², 预计今后将可能再提高至 60,000 Btu/时·时²。每只炉释出的热量现在是每小时 2 亿 Btu。

(5) 使用离心压缩机代替以前的往复式压缩这也是乙烯生产最近几年的重大发展。

为乙烯工厂大型化创造有利条件。

美国斯东-韦勃斯特公司在 1969 年发表了管式炉水蒸汽裂解, 从 1956 年以来发展的比较数据列于表 6。

美国化学工程师学会在 1969 年的全国会议上, 埃索 (Esso) 研究和工程公司对水蒸汽热裂解今后发展的前途提出下列的看法。

(i) 管金属材料的耐热温度目前是 1,070°C, 但新的合金或金属-陶瓷管将可达到更高的温度。

(ii) 辐射管的平均热通量从目前的 25,000 Btu/时·时²可增加 60,000 Btu/时·时²。

(iii) 每只裂解炉的烃进料量将比现在每小时 45 吨更大。

(iv) 结焦的问题可望得到解决。

(v) 原料将可从气态烃到粗柴油, 甚至较粗柴油更重质的油, 包括原油或减压残油。

(vi) 操作弹性更好, 可根据需要来调节产物得率和选择性。

(vii) 使用引发剂, 促进剂, 抑止剂等, 以改变得率和转化率。

表 6 管式炉裂解设计的发展(馏出油裂解)

裂 解 炉 型 式	水平式炉内装 2 组管		垂 直 式	水 平 式	垂 直 式	深度裂解
	贴 壁 管	中 央 管	4 组 管	6 组 管	6 组 管	垂 直 式
应用的日期	五十年代早期	1962 年	1964 年	1965 年	1966 年	1966 年
管内径(毫米)	102~127	89~114	89~102	89~102	*	*
生产能力(吨/时)	7.3	11	14.5	14.5	25	25
水蒸汽/烃比	0.6	0.45	0.45	0.5	0.5	0.5
烃处理能力(吨/时)	7.7	4.5	7.8	10	10	16.5
最高出口温度(°C)	760	760	800	833	854	870
乙烯得率范围(重量%)	15~21	17~24	20~26	22~27	22~28	24~32
乙烯年生产能力(吨)	12,000	8,000	15,000	21,000	21,000	40,000
停留时间(秒)	2.5	1.8	1.2	1.0	0.8	*
平均热通量(Btu/时·时 ²)	9,000	11,000	12,000	14,000	18,000	20,000
机械方面						
管金属材料	18-8 Cr-Ni	18-8Cr-Ni 或 35-20 Ni-Cr	35-20 Ni-Cr	35-20 Ni-Cr	35-20 Ni-Cr 或 25-20 Cr-Ni	35-20 Ni-Cr 或 25-20 Cr-Ni
燃烧器式样	底层	侧壁	侧壁	侧壁和底层	侧壁	侧壁
热回收	空气预热	空气预热或 低压蒸汽	低压蒸汽	高压蒸汽	高压蒸汽	高压蒸汽

* 管径大小与停留时间的关系见图 9。

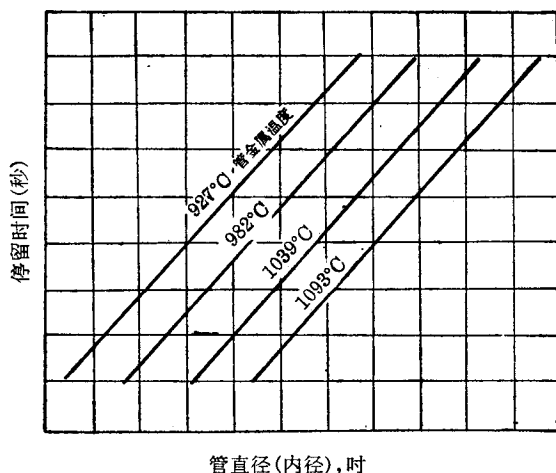


图9 停留时间与管径的关系

清焦问题

管式炉烃类在水蒸汽稀释下裂解，可以减少管内壁焦的生成，延长停车清焦的周期，在清焦方面最近几年的发展趋向是在不停车情况下进行清焦，这样可以不致因清焦停车而影响生产量。

美国孟山都公司^[19]提出一种可以长期运转和不停车清焦的裂解法。就是在正常情况下用石脑油或较重质油作原料进行裂解，在运转一定时期后，管内进口压力增加，说明管内结焦增多，达到一定压力后，在不停车下，改换气态烃如石脑油裂解气分离出来的乙烷作为进料进行裂解。管内的压力可以明显下降，管内结焦减少，然而再换正常操作的石脑油进料。这样两种原料交替进行，连续清焦而不影响产量。

该公司所举实例如下：原料为较重质的液体油沸程 47~330°C。裂解温度为 816°C，水蒸汽与油比为 0.25。交替所用气态烃为乙烷，裂解温度为 843°C，水蒸汽与乙烷比为 0.4。试验采用对比方式，采用该专利的交替裂解法与不用交替法相比。管内结焦的程度

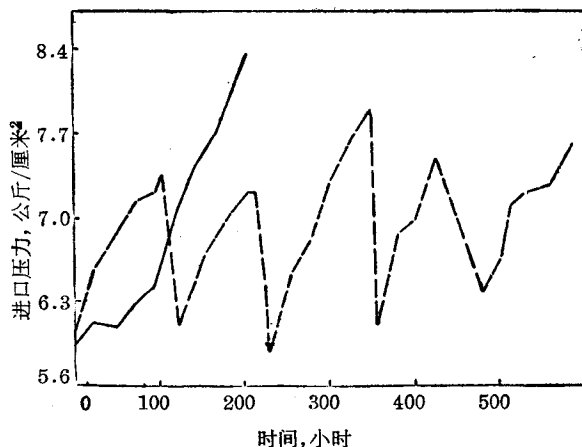


图10 沸程 47~330°C 液体烃与乙烷交替裂解
裂解管进口压力的变化
--- 交替裂解 ——— 单纯液体烃裂解

以裂解管进口压力为指示。试验的结果用图 10 表示。

在一般情况下，进口压力达到 8.4 公斤/厘米² (120 磅/时²)，即须进行停车清焦。在采用上述较重质油裂解时，试验到 200 小时，压力就达到了 8.4 公斤/厘米² (120 磅/时²)。而采用乙烷交替裂解，在 25 天后仍旧可以不停车。

液体烃与乙烷交替裂解的时间比可以 20:1 到 300:1，这主要还得看进料烃的性质和裂解条件。乙烷裂解的时间一般为几小时。

美国埃索工程与研究公司也提出用乙烷和水蒸汽进行清焦可不影响产量^[20]。水蒸汽与乙烷比为 0.32。进料温度入口处为 720°C，管出口温度为 860°C，压力为 0.7 公斤/厘米² (10 磅/时²)，流速为 304 米/秒。通入的乙烷含硫量要小于 20 ppm。

此外还有一些资料^[21, 22]提到在裂解炉的各组裂解管中，在操作情况下，停止一组管的烃进料，换之以水蒸汽和氢气，进行清焦。数小时后清焦完成，再用同样方法在另一组管中进行清焦。

三、烯烃生产规模趋向大型化^[5~7,17,23~25]

乙烯是最简单的不饱和烯烃，在有机合成工业以及三大合成材料中是应用得最广泛的一种原料。战后，大量的乙烯衍生物被发现和研究。乙烯被认为与化工原料中的硫酸具有相同的地位。特别在近十年来，由于三大合成材料的迅速发展，乙烯以及丙烯、丁二烯、芳烃等石油化工的原料需要量猛升。从1960~1967年日本的乙烯年产量从8万吨增加到135万吨，年平均增长率达50%，预计1971年将达到286万吨。美国1970年的乙烯产量已超过700万吨。西欧1965年为175万吨而1970年为653万吨，平均年增长率为31%。

资本主义国家由于垄断资本家唯利是图，相互竞争，以求获得更高的利润。因此烯烃的生产装置规模越来越大。十年前乙烯的工业生产规模为5万吨/年，而目前发展到30万吨/年。英国ICI公司的5号装置规模达到了45万吨/年。美国联合碳化物公司正在建造54万吨/年的工厂。据报道乙烯的生产成本是随着生产规模的扩大而降低。在十万吨装置中乙烯的生产成本为每吨60美元，而30万吨规模则为47.55美元。乙烯的生产成本与生产能力的关系见图11。

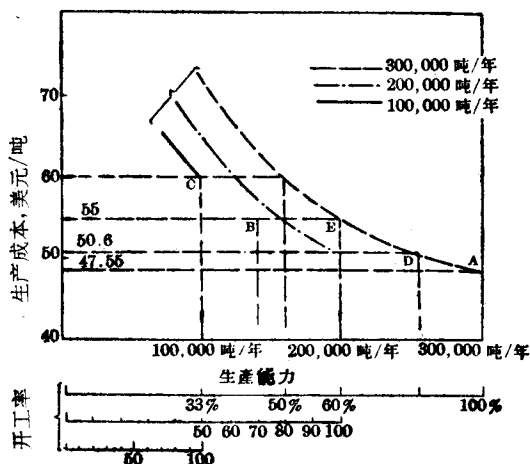


图11 乙烯生产成本与生产能力的关系

乙烯装置大型化，除了经济上的原因外，与裂解技术，耐高温金属材料，离心压缩机，计算机控制等的发展是分不开的，例如裂解炉单位乙烯生产能力最初为6,000吨/年，1964年达到16,000吨/年，现在一台裂解炉的乙烯生产能力达到了5万吨/年，超大型的裂解炉高至6万吨/年。英国ICI公司是第一个45.4万吨/年的乙烯工厂，已于1969年正式生产。除了乙烯外还有18万吨/年丙烯的副产。

ICI公司45.4万吨/年装置的投资费为3.6千万美元。建厂过程共4年。1969年投产。年耗用石脑油200万吨。采用鲁姆斯(Lummus)公司短停留时间SRT裂解炉，共有20只炉，其中18只为裂解石脑油，2只为裂解气分离后的乙烷再裂解用。采用功率为65,000马力的离心压缩机，蒸馏塔高达82米，直径为4.88米。主要气体操作部分采用气动仪表，裂解部分用电子计算机控制。

目前国外已建成和正在建造的：年产乙烯30万吨以上的大型工厂约有31家，其中美国9家，日本9家，西德5家，英、意、荷兰、比利时各2家；年产45万吨以上的工厂约有6家，美国已建成一个45万吨/年和一个55万吨/年的乙烯厂（还有一个50万吨在建立），还在波多黎各新建两个年产45万吨的厂。英国ICI公司的5号装置已投产。据说西德BASF公司正在计划造年产乙烯60万吨的最大工厂。

所有这些大型化的厂都是采用管式炉水蒸汽热裂解法。管式裂解炉的大型化问题，日本有人^[25]认为：裂解炉大型化的有利点是1) 热效率提高；2) 占地面积小；3) 仪表安装，配管连接，以及附属设备可以减少。存在问题是1) 各部分的热膨胀问题；2) 盘管均匀加热困难；3) 盘管支架材料要求高；4) 减

产运转时不方便。

除了管式炉大型化外，联产乙炔乙烯的乌尔夫蓄热炉法工厂的规模也在发展。目前

已有八个厂采用此法，最大的装置是西德的马拉松公司，年产乙炔、乙烯 16 万吨，它使用 15 对裂解炉，以石脑油为原料。

四、重质油和原油裂解技术的发展

由于石油化工发展的速度超过了炼油工业，造成了制造烯烃原料的紧张。为了克服原料的困难，国外一些公司正在重视重质油和原油的裂解技术研究。促使采用重质油料的另一个重要的因素，是近几年来对丙烯、丁烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯的需要量激增，采用重质油裂解可以得到较多量的这类烯烃和芳烃。

烃类裂解制乙烯在国外采用最多的技术是管式炉水蒸汽热裂解法，使用轻质烃或石脑油作原料。美国西拉斯公司在 1964 年起对管式炉粗柴油裂解进行了研究。先后在不同规模装置的试验厂对粗柴油裂解的各种参数进行了试验。在中等裂解程度，用 $205^{\circ}\sim 345^{\circ}\text{C}$ 沸程范围的粗柴油裂解，可以获得重量得率乙烯为 21.3%、丙烯为 13.1%、丁烯为 6.1%、丁二烯为 3.7%，以及苯、甲苯、二甲苯为 9.4%。目前管式炉裂解粗柴油制造烯烃的技术已应用于工业生产。美国正在建二个 45.4 万吨/年的粗柴油裂解制乙烯的大型工厂。

原油裂解制烯烃的最关键问题是裂解过程中的结焦问题。国外，到目前为止，在管式炉中这个问题尚不能解决。为了解决原油裂解过程中所生成的大量焦炭，国外所采用的办法大多是在裂解过程中同时烧焦的方法。西欧和日本在这方面工作做得较多，这些方法包括采用流化床，流动床，固体或气体热载体法，通入空气或氧气同时烧焦和加热。

固体热载体法试验工作已进行了很长时间，但在几年前真正采用原油作原料投入生产的还是很少。大多停顿在中间试验阶段或

半工业化阶段。这主要是由于这些方法设备复杂，投资费用高，乙烯得率低，设备维修费用大等原因造成，在经济上不能与管式炉石脑油裂解相比。

但近几年来，由于原油裂解特别在西欧和日本受到了重视，原油裂解的技术有所发展。原油裂解所存在的问题，逐步在克服，原油裂解制烯烃的工业装置已正在逐步建立。日本吴羽化学公司发展的 $2,000^{\circ}\text{C}$ 高温水蒸汽裂解制乙烯乙炔的工业装置已在 1970 年建成，其原油处理量达 10 万吨/年，乙烯乙炔的总得率可达 40~45%。

日本东京大学的焦炭流化床(KK 法)制乙烯、丙烯，已达日处理原油 120 吨的试验规模，乙烯的得率为 25~30%，丙烯为 10~15%。日本宇部兴产的原油部分燃烧强制循环流化床法，其乙烯得率为 30%，丙烯为 10%，现处于中间试验阶段，据报道该法的流化层单位面积的原油处理量要比其它流化层法大 20~40 倍，而且生产乙烯的成本要比用石脑油管式炉水蒸汽热解法低。

西德 BASF 浸没燃烧法 1968 年在意大利建立了第一个工业化的工厂，以原油作原料制得的乙烯、乙炔各为 6 万吨/年。赫希斯特公司的高温裂解 HTP 法正在改进，以原油作原料。鲁奇公司的砂子炉，法国欧尼亚 ONIA-GEGI 固定床蓄热炉以及西德考巴斯公司的水蒸汽蓄热炉法，BASF 焦炭流化床等都已工业装置在运转。

这些原油裂解的方法，在后面“国外烃类裂解制烯烃的方法”一章中，分别再加介绍。