

乙烯生产的裂解技术

上海科学技术情报研究所

5.1

37

乙烯生产的裂解技术

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 6.25 字数: 160,000

印数: 1—7,000

1973年7月出版

代号: 151634·124 定价: 0.30元

(只限国内发行)

前 言

乙烯生产中的裂解是石油化学工业中的重要环节。近年来,国外裂解技术有了迅速的发展,如由气体原料逐渐趋向于采用液体原料;在管式炉裂解技术方面趋向于高温度和短停留时间,以及由此而发展的各种新的炉型;在理论方面,发展到可根据原料油品组成预计裂解产品组成分布。但有关这些内容的系统性报道却不多见。美国“石油和天然气杂志”(The Oil and Gas Journal)自1966~1970年间连续刊载了Zdonik等人发表的二十篇文章,原题名“Ethylene/Worldwide”,内容除广泛地概括了乙烯生产中的原料选择、装置规模、烯烃回收技术等进展外,着重论述了管式裂解炉设计中的有关问题,如:当量时间;动力学裂解深度函数;重的烃化合物反应速度常数;裂解反应热;以及温度、停留时间、碳氢化合物分压对裂解产品分布的影响等。并系统地阐述了裂解中的自由基反应机理。我们遵照毛主席“洋为中用”的教导,将其译编成册,以供从事石油化工专业的生产、科研、设计和教学人员参考。书中某些观点不完全适合我国情况,读者应批判地吸取其中有用的内容,为发展我国石油化学工业作出贡献。

本书由上海化工设计院和我所负责译校,上海化工学院也参加部分工作。由于我们水平有限,肯定会有不少缺点错误,望读者批评指正。

上海科学技术情报研究所

1973.2.

目 录

第一章	乙烯生产十年来的进展	(1)
第二章	商品乙烯和自用乙烯	(6)
第三章	生产乙烯的原料	(7)
第四章	乙烯装置的生产规模和副产品的利用	(12)
第五章	生产乙烯的裂解反应(一)	(17)
第六章	生产乙烯的裂解反应(二)	(24)
第七章	碳氢化合物的裂解产品(一)	(30)
第八章	碳氢化合物的裂解产品(二)	(34)
第九章	原料组成对裂解产物的影响	(38)
第十章	自由基连锁机理在某些烷烃中的应用	(42)
第十一章	烯烃和混合的饱和碳氢化合物裂解产物的分布	(47)
第十二章	产品分布与转化率或裂解深度的关系	(52)
第十三章	温度、停留时间对产品分布的影响	(56)
第十四章	碳氢化合物分压对裂解的影响	(60)
第十五章	裂解时稀释蒸汽的作用	(65)
第十六章	裂解炉的设计	(70)
第十七章	裂解炉设计中的各种参数	(74)
第十八章	裂解气的淬冷和压缩	(81)
第十九章	乙烯回收,裂解气预处理	(85)
第二十章	乙烯分离和乙烯装置展望	(90)

第一章 乙烯生产十年来的进展

十年来,随着世界上乙烯产销的飞速发展,乙烯生产的工艺技术和经济效果也有很大的变化。有关乙烯生产的系列文章曾在 Oil and Gas Journal 1956 年各期上发表^[1]。本系列文章将包括:乙烯的产销情况;原料选择;副产品处理;工厂规模;裂解理论;裂解炉设计;淬冷和气体压缩;精馏分离等方面。

乙烯装置是一个综合性的装置

技术上可靠经济上可行的乙烯装置是由许多工段组成的综合体,这个综合体要达到运转正常取决于每一工段的各个细小环节是否考虑周密,是否具备可靠有效和经济合理的操作要求。最近已有许多文章提出这些工段中的某一方面的问题,即以石脑油为原料的深度裂解与新型炉子的设计问题。裂解炉是乙烯装置很重要的组成部分,炉子的产品分布影响到下一步装置的设计,炉子部分的投资约占装置总投资的 25%,剩下的 75%用在压缩、净化处理、干燥、精馏回收和冷冻部分。回顾一下乙烯装置的各段工艺,对于了解近十年来乙烯生产技术上的进展是有必要的。

主要成就

自 1956 年起十年来,乙烯生产成了各国注意的热门行业,这段时期内乙烯的生产能力,美国增加三倍,西欧(包括英国)增加十倍,日本的增长更是惊人,1956 年日本的乙烯生产能力还是很小,而目前几乎达到 20 亿磅/年*,这相当于增长五十倍^[2]。在十年内,乙烯成了石油化工的主要建设项目,在许多合成工艺方面取代了乙炔,如氯乙烯、醋酸乙烯、乙醛等。乙烯装置平均生产规模,1956 年低于 1.5 亿磅/年,目前已超过 3 亿磅/年,正在新建的乙烯装置设计规模为 5~10 亿

磅/年。

投资降低

1953~1957 年这一时期,设备费用和劳动工资上涨 20%,照说,乙烯装置投资要相应增加,但与此相反,这一时期由于工艺改革,如采用大型裂解炉和离心式压缩机;减少了压缩机的马力;工厂布置更加紧凑;放宽了对机械设计的规范等产生了有利的影响;抵销了设备费用和劳动工资上涨的因素;结果乙烯装置投资还是降低了。六十年代初,乙烯装置投资变化很小,此后,出现了上涨趋势,这可能是现代工厂的装备水平较高的原故。目前设备和材料的交货期限更长,因此延长了建设时间,劳动工资每年上涨,加之有的地区劳动生产率显著下降,从而增加了现场的开支。

纯度提高

1956 年以前,供应市场的乙烯其纯度大多数是 97.5%(分子),用户需要更纯的乙烯时,就得通过自己的精馏和处理设备来满足。1956 年后,用户对纯度为 99.9%(分子)乙烯的需要量显著增加,引起了乙烯厂商开始生产高纯度的乙烯产品。高纯度乙烯产品如由老厂供应,就需要增加新的精馏和处理设备,以达到新的产品规格,这样生产费用增加 0.4~0.5 美分/磅,如由新厂供应高纯度的乙烯,只需增加 0.2~0.3 美分/磅。

美国墨西哥湾地区,1956 年乙烯的价格是 4.5~5.0 美分/磅,合同价格取决于销售额、合同有效期、产品纯度、浮动因素以及离供应点距离等。1960 年乙烯的销售额增加,引起了价格上涨,墨西哥湾地区乙烯的市场价格大致提高 0.5 美分/磅,这样就刺激了那

* 1 亿磅/年约等于 4.535 万吨/年——译者

些对乙烯需要量正在上升的用户,以及刚开始以乙烯作原料发展石油化学的厂商,使他们充分估计到由自己来生产乙烯的经济价值。一般说来,由于乙烯需要量很大,造成自产乙烯在经济上的吸引力,而且已建了几个自产乙烯的工厂。但有时,这些自产乙烯还不够供应,仍得由新建的商品乙烯厂来满足要求。

美国 Houston 地区用管线输送乙烯,1964 年时售给沿线工厂的价格约为 4.75 美分/磅,1965 年海湾石油公司售给沿线工厂的乙烯价格降为 4 美分/磅^[3]。1956 年西欧和英国乙烯价格约为 11.5 美分/磅,1965 年降为 5 美分/磅^[4]。西欧和英国以石脑油为原料的乙烯价格接近于美国用轻质碳氢化合物为原料的乙烯售价。用石脑油为原料,经济所以能过关,其关键是副产品得到利用,创造了比燃料更高的价值,尽管商品乙烯有可能进一步降低乙烯售价,但是有些用户还是致力于自建乙烯工厂,这引起了商品乙烯厂商不得不开辟乙烯新的销路,如海湾石油公司已建成了用自己的原料生产乙烯制品的工厂。

技术上的发展

技术上的发展对降低乙烯装置的投资和生产成本作用很大,然而,对降低装置投资起作用的不单是工艺问题,还有许多其它因素。在相互竞争的情况下,乙烯装置的设计人员和施工人员不得不检验一下原来的设计,把一些不利于乙烯生产的因素从原来的标准设计中去掉。管道是装置投资的重要部分,把工厂布置重新排列可以缩短管道,能大大地节省费用;许多调节阀前后的切断阀门和一些调节阀的旁通阀门也可以去掉;精确测定热量损失情况,可以节省设备和管道的保温费用;有些热交换器的管子可以从 16 呎加长至 24 呎;在规范许可条件下,尽量采用代用的构造材料,取得它的全部好处。

如当地规范允许,安全阀可直接通向大气;在气温适中的地区,压缩机不用厂房,压

缩机和原动机选用露天安装的规格;离心式压缩机不设备用;所有设备尽可能装在地面上,以节约结构钢材;管架的耐火保护层一般可以省去。通过设备和机械及许多其他方面的改进,装置的投资至少可相应降低 20%。

降低成本

技术的改进虽对降低装置投资的某些因素起重大作用,而生产成本由许多因素构成。在乙烯装置中最引人注意的是裂解炉。1956 年裂解炉的工业规模,以轻碳氢化合物为原料时一般为 0.3 亿磅/年乙烯,以石脑油为原料时,一般为 0.2 亿磅/年乙烯。裂解炉的大小和数目一般按照一台炉子在清焦,其余炉子在最高负荷下运转时能保持装置的生产能力这一原则来选取。1956 年以轻碳氢化合物为原料,额定生产能力为 1.5 亿磅/年的乙烯装置,约要五台炉子,不配置备用炉,一台炉子清焦,其余四台炉子按 110% 的设计负荷操作,在清焦期间负荷降为额定生产能力的 88%。

目前,工业裂解炉的设计规模,以石脑油为原料时,生产能力已达 0.4 亿磅/年,以轻碳氢化合物为原料时,生产能力已达 0.5 亿磅/年。7.5~10 亿磅/年,大型乙烯装置,可通过改变裂解深度、管径以及炉管并联的程数,使炉子的生产能力增加到 0.9~1 亿磅/年。现在 4 亿磅/年的乙烯工厂与 1956 年 2 亿磅/年的乙烯工厂所需要的裂解炉台数大致相同,大厂和小厂保持大致相同的炉子台数,结果大厂节省了炉子的占地面积。

提高炉子的效率

现在裂解炉的热效率提高了。以前设计的炉子对流段和辐射段的吸收热量为燃烧热量的 70%,现代设计的裂解炉在对流段安装了加热蒸汽的盘管,可进一步回收 18~20% 以上的热量,这些热量的回收可弥补燃料价格的上涨。

十年前,乙烷裂解的单程转化率为 55~60%,丙烷裂解单程转化率为 85~90%,目

前正常转化率分别为 60% 和 90%，这说明轻碳氢化合物的裂解深度十年中没有发生重大的变化。

1956 年石脑油裂解，按所得的裂解出口气中乙烯的重量百分比分为浅度、中度和深度三种裂解。如沸程为 100~250°F 的轻质石脑油裂解，裂解出口气中乙烯重量含量 14~16% 为浅度，17~22% 为中度，23~26% 为深度；沸程上限为 375°F 的石脑油，乙烯重量含量 20~22% 为深度，上述裂解出口气中乙烯浓度系以单程为基础，不考虑乙烷返回裂解。石脑油裂解深度的提高可使乙烯单程产率提高，在裂解出口气中乙烯的重量比达 36%，而副产品的收率降低到最低限度，这相应提高了石脑油制乙烯的经济效果。在特别设计的高温短停留时间的裂解炉中裂解经过选择的石脑油，这种产率是可能达到的。

普遍采用管式炉

管式裂解炉是目前乙烯生产中，裂解碳氢化合物有效的和广泛使用的设备，现在已出现了许多不同的炉型。以前设计的炉子，大部分是炉管水平排列并支承在炉壁和炉顶上，或者是炉管位于二排烧嘴之间，烧咀是特别设计的并安装在炉壁二侧。许多近代乙烯装置和正在设计的新装置的裂解炉都是采用直立式炉管。

急速裂解 (transfer-line cracking) 和流动床蓄热裂解法工业上尚未广泛使用。固定床蓄热炉，如乌尔夫 (wulff) 炉，最大特点是以乙炔为主要产品，乙烯为副产品。

目前，为了提高经济效果，已注意到尽量回收余热的问题。从裂解炉出来的气体是一个大的热源，过去美国实际上没有回收这部分热量。而被冷却水带走了。欧洲和日本的乙烯装置中，多年来已惯于用急冷热交换器，以道生油 (Dowtherm) 来冷却，被回收的热量进入一个辅助设备用来沸腾水。采用这种间接的回收系统，回收的热量仅能产生 200~300 磅/时² 较低压力的蒸汽，裂解是在急冷

热交换器中经道生油换热后，再用淬冷汽油直接接触以回收余热，淬冷油吸收的热量可用来预热其他各种流体，或用于某些精馏塔的再沸器。

产生蒸汽

现代设计的急冷热交换器可直接用裂解气来加热沸腾水。表 1 说明每生产一磅乙烯用急冷热交换器能从裂解气中回收到的热量，和相当于 600 磅/时² 压力的饱和蒸汽量。产生的蒸汽量不包括对流段的加热蒸汽管所回收的热量。有些装置的设计已将蒸汽压力从 200 磅/时² 提高到 2,000 磅/时²。产生的高压蒸汽可用来驱动透平压缩机。蒸汽透平根据工厂蒸汽平衡情况来确定采用凝汽式还是背压式。

表 1 急冷热交换器的热量回收

原 料	每 生 产 一 磅 乙 烯	
	热量回收，英热单位	产生 600 磅/时 ² 饱和蒸汽量，磅
乙 烷	2,100	2.9
丙 烷	3,300	4.5
石脑油*	4,000	5.5
石脑油**	3,200	4.7

* 其裂解深度为相当于裂解气中乙烯重量含量为 22% 时。

** 其裂解深度为相当于裂解气中乙烯重量含量为 29% 时。

乙烯装置的设计人员大大地缩减了压缩机马力的需要量，效率高的工厂每小时生产一磅乙烯的轴功率从 0.75 马力差不多减到 0.5 马力。最有效的裂解操作是使裂解气中的乙烯浓度增加，甲烷、氢的浓度降低，这对降低单位乙烯产量的裂解气压缩机马力有积极的作用。慎重地选择管子的大小，尽可能地缩短管子长度，尽量减少管件与阀门，这些措施也能减少压缩机的功率。

冷冻压缩方面的节省

节省制冷压缩机马力的措施：慎重地选择蒸发温度；扩大工厂规模可减少冷冻量的损失；在脱甲烷塔塔顶系统中采用膨胀机，这

比常压下用乙烯蒸发制冷或用焦耳-汤姆逊膨胀效应所能得到的最低温度更低一些,因为有了这样低温度的冷源,一些设计人员已把用丙烯、乙烯的二级复迭制冷系统标准化,以代替用丙烯、乙烯和甲烷的三级复迭制冷系统。已经证明在冷冻系统的换热器面积的费用要比冷冻压缩机的动力费用省些。因此,使用多流的热交换器,如板翅式热交换器,通过采用更小的传热温差,可以相应地减少压缩机的动力消耗。

由于有了更精确的相平衡数据和在设计上留的余量更窄,用冷冻回流的精馏塔和附属设备的尺寸都已减少了。根据积累的经验,现在的乙烯装置都采用单一机组的压缩机,并且已被认为是一种标准的操作,许多老厂中,部分或全部采用两台并联的压缩机机组,每一机组的功率为设计功率的50~55%。

降低乙炔含量

由于用户的要求,乙烯产品规格中对乙

炔含量的要求变得更加苛刻。现在用户规定乙炔含量不超过5 ppm,五年以前乙炔含量达10~20 ppm也算是高纯度乙烯,许多老厂是通过二次加氢来获得乙炔含量为10~20 ppm的乙烯产品。目前加氢催化剂已有改进,通过一次加氢,乙炔含量就可减至5 ppm。究竟是采用前加氢还是采用后加氢,要根据某一特定装置的技术经济条件而定。

图1是现代乙烯装置工艺进展的流程图,1946年设计的工厂乙烯产品的纯度是95~98%。1956年的设计特点是采用了裂解气急冷热交换器,裂解气的净化处理和第二脱甲烷塔,乙烯纯度达99.5%,而且采用了焦耳-汤姆逊系统,提高了乙烯收率。1966年设计的特点是降低了压缩机马力,脱乙炔装置的位置是可以改变的,采用膨胀机进一步提高乙烯的收率,增加了丙烯精馏塔,取消了第二脱甲烷塔。

为了提高乙烯收率,较老的装置采用了

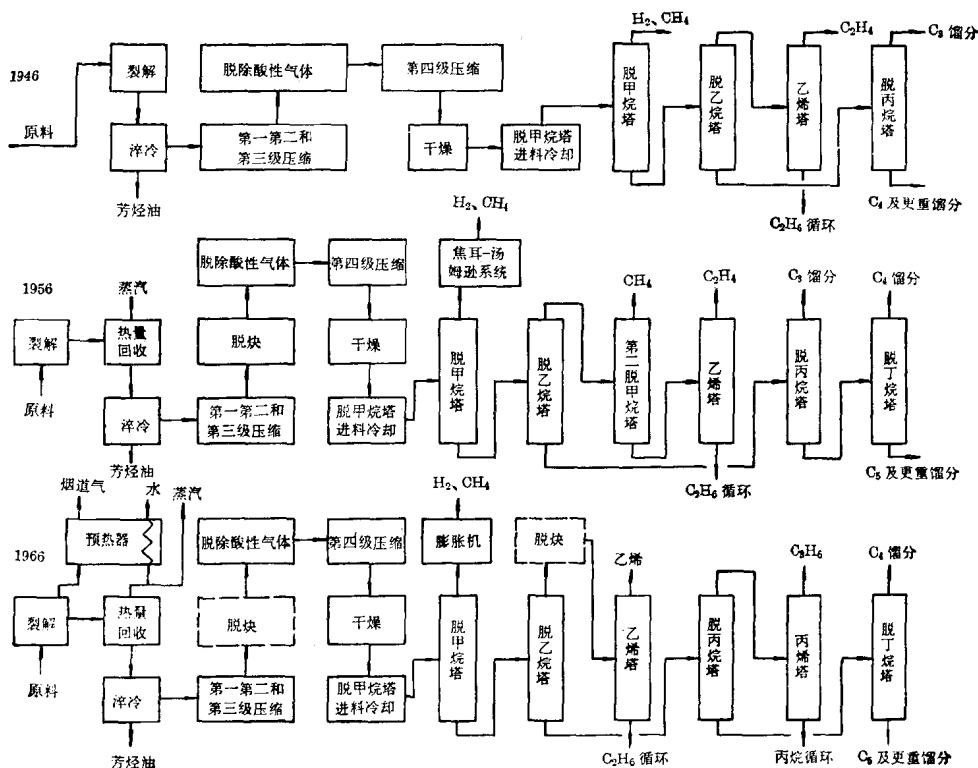


图1 现代乙烯装置的进展(丙烷裂解的典型流程)

焦耳-汤姆逊膨胀系统,该系统产生的低温比乙烯可能达到的最低制冷温度还要低,由于有了机械上可靠的膨胀机,许多现代化的乙烯装置在脱甲烷塔顶产气流中装设了膨胀透平机,经过这样的技术改进,使残余气体中乙烯含量降到很低的水平。

1956年的一些工厂采用冷冻吸收法回收乙烯,此法公用系统消耗大,对生产高纯度乙烯不一定适合,因此在设计和建造中的大型乙烯装置都不采用吸收法。利用流化床或流动床等活性炭吸附法回收乙烯的方法也没有得到赞赏。

第二章 商品乙烯和自用乙烯*

一些公司专门建造乙烯装置, 仅仅是为了使全部生产的乙烯供应给耗用乙烯的单位, 这种用管道或车辆输送其产品的乙烯供应者则成为所谓商品乙烯生产者。五十年代, 许多从事于生产乙烯制品的厂家, 由于其所建立的乙烯装置的规模, 在经济上的不合理常常使得其新产品由于成本高而缺少吸引力, 因此商品乙烯生产者就应时而生。

乙烯的商品生产企业的出现, 对乙烯的耗用企业有许多好处, 由于这些乙烯装置都趋向于大型化, 所以生产费用低。这是因为商品生产厂, 大规模地买进原料、燃料和电力。而这种经济上的利益, 通过价格竞争的乙烯市场, 部分地转移给乙烯耗用企业。

为了保证可靠而稳定地供应乙烯, 商品生产者必须建立应有的乙烯贮备能力, 有些商品生产者具有相当于一个月产量的乙烯贮备, 所以即使工厂运转中断, 仍然可以对耗用

单位连续地供应预订的乙烯。

自 1963 年来, 许多公司计划参加石油化工产品市场或计划发展其已有的生产规模, 从而开始研究乙烯生产的经济性问题。不论是使用商品乙烯的公司或使用自产乙烯的公司都认为在发展乙烯制品制造的工业中, 建造大型的自用乙烯装置可以得到更多的经济利益。某些公司, 其个别的成品生产需要乙烯, 因而不想建立自用乙烯生产装置, 他们也开始与其他公司合作联合建立一个较大型的乙烯生产装置, 这样可以降低乙烯的成本。

需求乙烯的工厂开始自产乙烯的发展趋势也影响着生产商品乙烯的企业, 他们一方面仍按原有合同销售乙烯, 一方面已经开始向生产乙烯制品的领域转移。

* 本章主要论述乙烯商品供求情况, 内容已嫌陈旧, 故大部删节, 仅留此一段, 图、表的编号按原文——译者。

第三章 生产乙烯的原料

自 1956 年以来，乙烯需要量迅速增长，接着而来的，寻找生产乙烯的适当的原料已成为一个十分重要的问题。生产乙烯所用原料的选用和评价在从事乙烯装置设计中成为极其重要的因素。选用原料碳氢化合物的性质不同，乙烯的产率与联产品的数量和组成以及装置设计亦不相同。

以炼厂气为原料

由于炼厂气里含有相当数量的乙烯，这部分乙烯可以作为产品进行回收，因此在五十年代中期，乙烯的生产部门对炼厂气颇为重视。炼厂气里的乙烷和丙烷也可经回收后作为裂解的原料，从而增加乙烯的产量。用炼厂气生产乙烯在经济上可以与由天然气中获得的乙烷或丙烷作为原料的方法相比拟。以炼厂气为原料，乙烯装置的位置应靠近炼厂，并且可以将乙烯装置中出来的剩余的燃料气和副产物送回给炼厂。

以炼厂气为原料的缺点是炼厂不能保证供应在数量上和组成上均衡的炼厂气。炼厂也不可能为了适应乙烯装置的需要而对正常的精炼操作加以限制。在以炼厂气为原料的情况下，弥补原料气中断和每日流量和组成不稳定的办法是用丙烷作为辅助原料。这样可以保持连续生产，避免工厂停工。

表 9 列出适合作为乙烯生产原料的两种炼厂气的组成。从两种气体内乙烯和乙烷的含量可以看出，这两种气体都是值得重视的。No. 1 炼厂气内含有相当多的丙烯，这部分丙烯可在分离系统中回收，提供相当数量的副产物。炼厂气通常通到裂解气的压缩系统之相应部位，经压缩后除去酸性气体，干燥后送往回收系统。

从炼厂气中生产 1.5 亿磅/年的乙烯，需

表 9 典型炼厂气原料

组 成	炼 厂 气 No. 1		炼 厂 气 No. 2	
	分 子 %	重 量 %	分 子 %	重 量 %
H ₂	17.01	1.55	12.80	1.13
N ₂	14.62	18.59	8.00	10.22
Co	2.80	3.56	2.30	2.96
CO ₂	0.20	0.40	2.20	4.41
O ₂	0.10	0.14		
CH ₄	30.35	22.00	33.60	24.50
C ₂ H ₄	8.48	10.81	16.11	20.50
C ₂ H ₆	15.05	20.58	20.20	27.50
H ₂ S			1.20	1.86
C ₃ H ₆	8.00	15.30	2.94	5.60
C ₃ H ₈	3.10	6.21	0.65	1.32
C ₄ S	0.20	0.53		
C ₆	0.09	0.33		
	100.00	100.00	100.00	100.00

进装置压力，磅/时²(表) 100 150
进装置温度，F° 100 95

要有将近 100,000 桶/日的炼厂规模。只有大规模炼厂才能向年产为 3~4 亿磅/年乙烯的装置提供足够的炼厂气原料。随着石油化工的发展，仅以炼厂气作原料已不能满足，因此新的乙烯装置需要寻找新的原料来源。

以乙烷为原料

乙烷是生产乙烯更加合适的原料。乙烷通常是由天然气低温分离，或者循环回收的脱乙烷塔塔顶得到。通常乙烷裂解的单程转化率为 60%，这样裂解炉的最后乙烯产率一般可达到 80~81% (重量)。

以乙烷为原料的优点是可以得到高产率的乙烯产品，并且产生极小量的副产物。当副产物除了作为燃料之外，不作其它用途的情况下，乙烷是理想的裂解原料。

表 10 列出两种原料乙烷的典型的转化率数据。

表 10 典型的乙烷转化率数据

乙烷单程转化率, %		50	60	
膨胀率		1.50	1.53	
组成, 分子%	原 料	裂解气	原 料	裂解气
H ₂		32.5		32.7
CH ₄		5.2		6.3
C ₂ H ₂		0.2		0.2
C ₂ H ₄	2.0	31.9	2.0	33.8
C ₂ H ₆	96.7	28.7	95.2	24.9
C ₃ H ₆	1.3	0.5	2.2	1.0
C ₃ H ₈		0.3	0.6	0.2
C ₄ S		0.4		0.4
C ₅		0.3		0.5
	100.0	100.0	100.0	100.0

以丙烷为原料

美国许多生产乙烯的工厂都采用丙烷作为原料。海湾石油公司, 大量供应的丙烷的合同价格为 3.50~4.25 美分/加仑。有人估计^[13] 美国 1965 年用于乙烯生产的丙烷约为 100,000 桶/日, 预计 1970 年将用 200,000 桶/日。一般丙烷裂解的单程转化率为 70~90%, 此数字与所要求的乙烯对丙烯的比例有关。当单程转化率为 90% 时, 裂解最终乙烯产率为 44~45% (重量)。这一产率包括反应中生成的乙烷和未反应的丙烷循环裂解所得的乙烯, 生产的丙烯则不再循环裂解。

以丙烷为原料所生成的副产物远较以乙烷为原料所生成的副产物多。丙烯的最终产率随裂解深度而不同, 由转化率 75% 时的 26% (重量) 到转化率 90% 时的 16%。如果丙烯可以作为一种石油化工原料出售, 那么在乙烯装置中设置高纯度丙烯回收设备可使乙烯生产成本大为降低。表 11 表示了两组丙烷原料的典型的转化率数据。

以丁烷为原料

在目前只有少数的工业生产中采用正丁烷作为生产乙烯的原料。从最大限度使用原料的观点出发, 正丁烷裂解单程转化率高是有利的, 否则未反应的正丁烷留在 C₄ 馏分中, 要稀释丁二烯和丁烯的浓度, 增加分离

表 11 典型丙烷的转化率数据

丙烷单程转化率, %		85.0	92.0	
膨胀率		1.73	1.91	
组成, 分子%	原 料	裂解气	原 料	裂解气
H ₂		13.8		13.8
CH ₄		33.6		36.3
C ₂ H ₂		0.1		0.3
C ₂ H ₄	0.2	23.7		30.0
C ₂ H ₆	2.0	8.6	0.4	5.0
C ₃ H ₆	6.9	7.9		7.6
C ₃ H ₈	90.4	7.8	98.2	4.2
C ₄ S	0.5	1.6	1.4	1.2
C ₅ ⁺		2.9		1.6
	100.0	100.0	100.0	100.0

C₄ 产品的费用。

在一个良好设计的管式裂解炉中, 单程转化率可以达到 85~96%, 不会产生过度的结焦现象, 使用的稀释蒸汽量也不太多。正丁烷为原料的典型转化率数据^[13]列于表 12。

表 12 典型的丁烷转化率数据

正丁烷单程转化率, %		74.8	90.5
膨胀率		1.90	2.17
组成, 分子%	原 料	裂解气	原 料
		裂解气	
H ₂		11.2	12.6
CH ₄		29.5	33.6
C ₂ H ₂		0.2	0.4
C ₂ H ₄		18.4	24.4
C ₂ H ₆		5.1	5.7
C ₃ H ₆		14.1	11.5
C ₃ H ₈	5.3	2.9	6.5
C ₄ H ₆		1.4	1.0
C ₄ H ₈		2.0	1.2
正-C ₄ H ₁₀	92.1	12.2	91.0
异-C ₄ H ₁₀	2.6	0.6	2.5
C ₅ ⁺		2.4	3.6
	100.0	100.0	100.0

当正丁烷裂解的单程转化率为 85% 时, 乙烯和丙烯的产率分别为 34~35% 和 23~24% (重量)。单程转化率为 90% 时, 则乙烯和丙烯的产率分别为 36~37% 和 21~22% (重量)。

生产乙烯一般不采用异丁烷作为原料,

因为得到的乙烯的产率比较低。异丁烷单程转化率为 90% 时, 即令反应中生成的乙烷循环裂解, 则乙烯的最终产率也只 8% (重量), 在此转化率下, 裂解气中丙烯对乙烯的比值约为 3:1。

以石脑油为原料

在欧洲和日本乙烯生产中以石脑油为原料已有很多年了。在这些国家选用石脑油作为原料是有其原因的。起初许多炼厂主要生产燃料油和中间馏分, 所以汽油趋向于过剩。因为上述原因, 这些国家在当时条件下, 石脑油是比较丰富的, 而且从价格上看, 用作裂解原料在经济上仍能满意。由于汽车的使用量日益增多, 必然增加对汽油的需要, 所以将来未必能继续保持这种有利条件。

美国汽油的需要比之原油中其它馏分的需要量大, 炼厂要致力于提高汽油的生产, 而且石脑油的价格也比较高。

西欧和日本石脑油的价格大约为 5~6 美分/加仑, 价格因规格的不同而各异。据 Braber^[4] 称, 西欧 1965 年上半年平均价格为 21 美元/吨, 而 1955 年则为 28 美元/吨。

过去建造的石脑油裂解的乙烯工厂都是在美国以外的地区。现在孟山都公司在 Chocolate Bayou 和莫比尔公司在 Beaumont 已建造采用美国国内的液体原料的装置。这些工厂除了生产乙烯外, 还回收联产品丙烯、丁二烯和芳烃。

石脑油的组成

石脑油由包括烷烃、环烷烃和芳烃的碳氢化合物的混合物组成。乙烯及其联产品的得率取决于原料组成和裂解条件。

表 13 是根据 Hayashi 和 Hirakawa^[7] 发表的报告列出了关于采用两个远东的典型的石脑油的全分析资料。其一是中东的石脑油, 其二是苏联的石脑油。由表可以看出石脑油组成的复杂性。

了解石脑油组成对产品分布的影响, 有助于对采用的原料作初步的选择。但是, 只

表 13 典型石脑油规格和组成

	中 东 油	苏 联 油
比重	0.686	0.726
初沸点 °C	26	32
蒸出 10% 时温度 °C	46	63
蒸出 50% 时温度 °C	84	116
蒸出 90% 时温度 °C	134	160
终沸点, °C	171	185
组分, 体积 %		
烷烃	78	58
环烷烃	19	30
芳烃	3	12
组分分析, 重量 %		
C ₄ 异丁烷	1.0	1.0
正丁烷	12.3	3.5
C ₅ 2, 2-二甲基丙烷	微量	0.1
异戊烷	7.8	3.2
正戊烷	11.7	4.2
环戊烷	1.0	0.6
C ₆ 2, 2-二甲基丁烷	0.2	0.2
2, 3-二甲基丁烷	1.0	0.3
2-甲基戊烷	6.3	2.7
3-甲基戊烷	5.1	1.9
正己烷	12.7	4.2
甲基环戊烷	3.1	2.5
环己烷	2.2	1.6
苯	0.8	0.6
C ₇ 2, 2-二甲基戊烷	0.2	0.2
2, 4-二甲基戊烷	0.5	0.3
3, 3-二甲基戊烷	0.1	0.1
2, 3-二甲基戊烷	6.6	3.2
3-甲基己烷	5.4	3.1
正庚烷	10.1	4.7
1, 3-二甲基环戊烷	2.2	2.8
1, 2-二甲基环戊烷	0.2	0.2
甲基环己烷	2.5	3.6
乙基环戊烷	0.5	0.6
甲苯	1.5	2.2
C ₈ 2, 2-二甲基己烷	0.2	0.5
2, 4, 2, 5-二甲基己烷	0.6	0.5
未知物	1.0	2.0
3, 4-二甲基己烷	1.1	2.9
3, 4-甲基庚烷	0.6	1.9
未知物		5.1
正辛烷	0.7	4.0
未知物		0.2
乙基环己烷	0.1	1.8
乙苯	0.1	0.9
对、间-二甲苯	0.1	2.3

(续表)

	中 东 油	苏 联 油
邻-二甲苯	微量	1.1
C ₉ 脂肪烃异构物	0.2	7.3
正-壬烷	0.1	4.1
异丙苯		0.2
正丙苯		0.3
对-间乙基甲苯		1.1
邻乙基甲苯	0.2	0.6
1,3,5-三甲苯		0.5
1,2,4-三甲苯		1.2
1,2,3-三甲苯		0.6
C ₁₀ 脂肪烃异构物	微量	6.2
正-癸烷		2.2
C ₁₀ 芳烃		0.7
C ₁₁ 脂肪烃异构物	微量	2.6
正-十一烷	微量	0.8
C ₁₂ 脂肪烃异构物		0.5
直链烷烃		0.1
	100.0	100.0

有在对产品的生产能力有了详细评价之后才能对某一已定的建厂方案选择最好的原料。

倘若只有乙烯是希望得到的产品，其余的联产品除了用作燃料外，不作他用，那么，烷烃含量高的石脑油作为原料最为有利。具有烷烃含量高的石脑油经深度裂解，能最大程度地提高乙烯的产率，最大程度地降低副产物。

在一定的裂解深度下，异构烷烃不能得到象正烷烃那样高的乙烯产率。因此为了提高乙烯的产率，降低副产物的数量，原料要求具有高的正烷烃对异构烷烃的比值。

以环烷烃为原料在同一的条件裂解，乙烯的产率比烷烃裂解的乙烯产率低。芳香烃系热稳定性高的物质，不宜作为生产乙烯的原料。同一条件下，支链烷烃裂解得到的丙烯比由直链烷烃得到的多。

采用环烷烃为原料，丁二烯的产率有很大的提高，产率约为 3.5~6.0% (重量)。与之相对应的，以烷烃为原料则产率为 2.5~4.0% (重量)，上述的产率都是在常规的停留时间和出口温度 1,350~1,450°F 情况下得

到的。在高温短停留时间裂解时，对各原料提高丁二烯的产率还是可能的。

采用环烷烃为原料可增加芳烃的产率。裂解深度越高，裂解汽油的产率越低，而裂解汽油中芳烃含量越高。所以产品的数量及产品的分布与用作裂解原料的石脑油的组成有关。在给定的乙烯产率下，采用含环烷烃高的苏联石脑油比采用含环烷烃低的中东石脑油得到的副产物价值高。

裂解深度的要求与副产品的利用程度有关，如果利用程度大，在一给定的乙烯产量下，较低的裂解深度比较高的裂解深度更有吸引力。

石脑油裂解时的产品分布

表 14 列出了三种不同裂解条件下得到的具有代表性的产品分布。这些数据对通常的裂解炉，停留时间为 1 秒，出口温度 1,350~1,425°F 范围的条件是有代表性的。

表 14 以轻石脑油为原料的裂解产品分布

比重 60° F	0.69
沸程 °F	
初沸点	106
50%	150
终沸点	310
原料组成%(体积)	
烷烃	83
环烷烃	14
芳烃	3

产率%(重量)	浅 度	中 度	深 度
H ₂	0.4	0.6	0.7
CH ₄	9.4	15.5	18.4
C ₂ H ₄	16.1	22.5	25.3
C ₂ H ₆	4.5	5.2	4.8
C ₃ H ₆	14.5	15.8	15.5
C ₃ H ₈	0.6	0.9	0.9
C ₄ H ₆	2.4	3.1	3.1
其他 C ₄ S	8.0	7.1	6.1
裂解汽油	40.6	25.0	20.2
燃料油	3.5	4.3	5.0
	100.0	100.0	100.0

值得注意的是，用这种特定的原料，乙烯的产率随裂解深度增加而增加；氢、甲烷和乙

烷合在一起的产率增加 67%；而丙烯的产率近乎不变；丁二烯的产率增加约 30%；裂解汽油的产率降低约 50%；燃料油产率增加约 43%。所以如果不考虑乙烷循环裂解，生产乙烯时裂解深度低比裂解深度高需要多 57% 的轻石脑油原料。在这两种截然不同的条件下，裂解得到的副产物很不相同。因此在工厂设计之前必须首先详细地了解产品需要情况。

倘若对一系列不同原料都须评价的话，那么这个问题就将更加复杂了。某种情况下，所设计的乙烯工厂要适应一定范围的裂解深度和适应多种原料。这种装置的设计就比较昂贵了。但是，这样可以使乙烯工厂的生产在相当广阔的范围内具有灵活性，以适应产品需要情况的变化。

乙烯产品规格

五十年代初期，只有少数的乙烯制品工业要求高纯度的乙烯，如聚乙烯。有许多生产过程可采用低纯度的乙烯，对乙烯纯度要

求只是 60~95%，如以次氯酸化法生产环氧乙烷和烃化法生产乙苯。随着聚乙烯和直接氧化法制造环氧乙烷生产的发展，对高纯度乙烯的需要量增了。

由于生产乙烯制品的需要，乙烯的纯度要求达到 99% (分子) 以上，对极少量的各种杂质控制也更严格了，这样只有对乙烯生产过程作某些改进才有可能达到。

氢、二氧化碳、氧和甲烷的指标采用增设第二脱甲烷塔的方法来达到。乙烷的指标采用增加乙烯精馏塔的塔板数的方法来达到。乙炔指标依靠改进的加氢催化剂来达到。在某些工厂设计中采用两步脱炔，第一个单元中除去大部分的乙炔，最后以适当的装置除去留下的乙炔。现在改进催化剂以后已可能使乙烯中的乙炔一次除去。二氧化碳和硫化氢可以采用增加碱洗段数的方法来达到指标要求。

低温精馏过程要求在进入脱甲烷塔的裂解气中的水分具有很低的露点，以避免固相水合物的析出。所以乙烯中水含量的规格就不成一个专门的问题。要使乙烯中水含量达到要求，需要对裂解气的干燥和再生系统操作上各点加以注意。

对高纯度乙烯的要求开始引起注意的时候，快速而重复性良好的乙烯分析方法尚未深入研究。质谱法是可以采用的，但它太昂贵，仅较适用于作为研究工具。色谱的发展为快速而又准确的分析提供了有效的工具。它可用于工厂，使产品送去贮缶或送给用户之前，生产人员能很快地检验其产品。某种情况下，为了分析某些组分，红外线分析仪也很适用。

表 15 典型的乙烯产品规格

组 成	年 份					
	1950	1955	1958~1966			
C ₂ H ₄ 分子% (最小)	95.0	97.5	99.95	99.9	99.9	99.9
CH ₄ 分子% (最大)	2.0	1.0	0.01	0.1	0.05	0.05
C ₂ H ₆ 分子% (最大)	3.0	1.5	0.04	0.1	0.05	0.05
C ₃ H ₆ 及更重馏分 ppm (体积)		100	无	100	1	100
C ₂ H ₂ ppm (重量)		50	20	5	10	5
总硫量 ppm (重量)	20	10	1	10	3	5
H ₂ S ppm (体积)			1		1	1
H ₂ ppm (重量)			5	1	1	1
Co ppm (体积)			10	5	1	5
CO ₂ ppm (体积)		100	10	15	2	10
CH ₃ OH ppm (重量)		100	无		10	
O ₂ ppm (重量)			10	5	2	5
H ₂ O ppm (重量)		露点 -60°F	10	10	8	15

第四章 乙烯装置的生产规模和副产品的利用

副产品的利用对乙烯的生产成本影响很大，乙烯装置的副产品一般是指燃料气、 C_3 馏分、混合 C_4 馏分和 C_5 馏分，这些副产品和所用的裂解原料有关。有些乙烯工厂从甲烷、氢馏分中回收氢和甲烷；从 C_3 馏分中得到丙烯和液化石油气；从混合 C_4 馏分中分离出丁二烯和丁烯；从终馏点为 400°F 的裂解汽油中回收 C_5 馏分；以及从 C_5 及更重馏分中得到燃料油。为了使副产品得到更完善的利用，有些乙烯装置准备把裂解汽油经处理后制得车用汽油，并从裂解汽油中分离出价值很高的芳烃产品。现代的乙烯装置类似于一个综合性的化工厂，因为大部分装置是用来回收和精制各种副产品。原料费是构成乙烯生产成本的主要部分，且随着副产品的利用而下降，因此乙烯的生产成本主要受原料费和副产品的价值所支配。

在美国副产品利用问题不大

美国主要以乙烷和丙烷作为裂解原料，这和欧洲主要以石脑油作裂解原料不同，因此副产品利用问题不大。以乙烷作裂解原料的乙烯装置，单程转化率为 60% 时，副产品的产率约为原料重量的 20% (表 16)。由于所得副产品的质量较差，不适于分成单一品种，一般作为 C_3 及更重馏分从装置送走。同时，必须从外界输入燃料以取得燃料平衡。

以丙烷作裂解原料的乙烯装置，单程转化率为 90% 时，副产品的产率为原料重量的 50~60% (表 17)。如裂解气中的乙烷返回裂解，并把 C_3 及更重馏分送出装置，则副产品的产率约为原料重量的 60%。如裂解气中乙烷和丙烷一起返回裂解，并回收高纯度丙烯，

表 16 以乙烷作裂解原料，转化率为 60% 时的总产率

裂解原料	克分子 %	重量 %	磅/100 磅乙烯
CH_4	1.0	0.5	0.6
C_2H_6	98.0	98.0	121.9
C_3H_8	1.0	1.5	1.9
	100.0	100.0	124.4

产 品	重量 %	磅/100 磅乙烯
燃料气	13.9	17.3
乙烯 (99.9% 乙烯)	80.3	100.0
C_3 馏分 (67% 丙烯)	2.4	3.0
C_4 馏分 (60% 丁二烯)	1.9	2.3
C_5 及更重馏分	1.5	1.8
	100.0	124.4

表 17 以丙烷作裂解原料，转化率为 90% 时的总产率 (乙烷和丙烷返回裂解，丙烯回收)

裂解原料	克分子 %	重量 %	磅/100 磅乙烯
C_2H_6	4.30	3.0	6.6
C_3H_8	2.14	2.1	4.6
C_3H_8	92.69	93.8	205.8
C_4 馏分	0.87	1.1	2.4
	100.00	100.0	219.4

产 品	重量 %	磅/100 磅乙烯
燃料气	28.4	62.4
乙烯 (99.9%)	45.6	100.0
C_3 馏分 (99.8% 丙烯)	15.1	33.0
C_4 馏分 (60% 丁二烯)	2.6	5.7
C_5 及更重馏分	8.3	18.3
	100.0	219.4

则乙烯产率约 45%，副产品降为 55% 左右 (表 17)。如丙烯的价格和燃料相当，可能把丙烯不加氢处理，与乙烷和丙烷一起返回裂解，乙烯的产率就能增加到 50% 左右 (表 18)。这样操作，所得 C_5 及更重馏分比上述

表 18 以丙烯作裂解原料, 转化率为 90% 时的总产率(乙烷、丙烷和丙烯一起返回裂解)

裂解原料	克分子 %	重量 %	磅/100 磅乙烯
C ₂ H ₆	4.30	3.0	6.0
C ₃ H ₈	2.14	2.1	4.2
C ₃ H ₆	92.69	93.8	187.9
C ₄ 馏分	0.87	1.1	2.2
	100.0	100.0	200.3
产 品		重量 %	磅/100 磅乙烯
燃料气		31.2	62.4
乙烯(99.9%)		49.9	100.0
C ₃ 馏分(99.8% 丙烯)		—	—
C ₄ 馏分(60% 丁二烯)		3.4	6.9
C ₅ 及更重馏分		15.5	31.0
		100.0	200.3

回收高纯度丙烯的流程约增加一倍。

丙烯返回裂解时, 为避免严重结焦, 裂解炉进料中丙烯的浓度和转化率之间有一定的关系。浓度很高的丙烯裂解时, 要求转化率低、水蒸汽稀释比高和停留时间短。丙烯返回裂解前先经过催化加氢处理较为经济。在通常情况下, 如果选择适当的裂解操作条件, 并不需要将丙烯催化加氢。丙烷裂解所得 C₄ 馏分的产率约 2.5~3.5% (重量), 产率的多少与哪一个副产品返回裂解有关。一个 4 亿磅/年乙烯装置, 以丙烷作裂解原料, 裂解后 C₄ 馏分中约可取得 0.15 亿磅/年的丁二烯。生产乙烯的厂商认为把混合 C₄ 馏分卖给一个大的丁二烯的制造商比由他们本身抽提丁二烯来得合算。

以正丁烷作裂解原料的乙烯装置, 如乙烷返回裂解, 单程转化率为 96%, 副产品的产率约 64% (重量)(表 19)。从脱丙烷塔塔顶可得浓度约 95% (重量) 的丙烯, 再通过一个精馏装置进一步提浓, 可得聚合级纯丙烯。一个 4 亿磅/年乙烯装置, 以正丁烷作裂解原料, 裂解后 C₄ 馏分中约可取得 0.18 亿磅/年丁二烯。

石脑油裂解

石脑油裂解制乙烯的经济性与副产品的利用程度关系很大, 如乙烷返回裂解, 副产品

表 19 以正丁烷作裂解原料, 转化率为 96% 时的总产率(乙烷返回裂解)

裂解原料	克分子 %	重量 %	磅/100 磅乙烯
正丁烷	97.0	97.0	265.9
异丁烷	2.9	2.9	8.0
C ₅ 馏分	0.1	0.1	0.3
	100.0	100.0	274.2
产 品		重量 %	磅/100 磅乙烯
燃料气		24.2	66.4
乙烯(99.9%)		36.5	100.0
C ₃ 馏分(95% 丙烯)		18.2	49.7
C ₄ 馏分(21% 丁二烯)		7.9	21.8
C ₅ 及更重馏分		13.2	36.3
		100.0	274.2

表 20 石脑油在不同裂解深度下的产品产率(乙烷返回裂解)

裂解原料 石脑油: 沸程 106~310°F, 比重 0.69, 正构烷烃 83% (体积), 环烷烃 14% (体积), 芳香烃 3% (体积)		
轻度裂解所得产品	重量 %	磅/100 磅乙烯
燃料气	10.4	52.7
乙烯(99.9%)	19.7	100.0
C ₃ 馏分(94% 丙烯)	15.2	77.0
C ₄ 馏分(24% 丁二烯)	10.5	53.2
C ₅ 及更重馏分(7.9% 燃料油)	44.2	224.0
	100.0	506.9
中度裂解所得产品	重量 %	磅/100 磅乙烯
燃料气	16.8	63.0
乙烯(99.9%)	26.7	100.0
C ₃ 馏分(93% 丙烯)	16.8	63.0
C ₄ 馏分(35% 丁二烯)	10.3	38.6
C ₅ 及更重馏分(14.7% 燃料油)	29.4	110.0
	100.0	374.6
深度裂解所得产品	重量 %	磅/100 磅乙烯
燃料气	19.8	68.0
乙烯(99.9%)	29.1	100.0
C ₃ 馏分(92% 丙烯)	16.5	56.7
C ₄ 馏分(45% 丁二烯)	9.3	32.0
C ₅ 及更重馏分(19.8% 燃料油)	25.3	87.0
	100.0	343.7