

石油化工
工学丛书

主编：陈 滨

乙烯工学



化学工业出版社

石油化工工学丛书

乙 烯 工 学

主 编 陈 滨

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

乙烯工学/陈滨主编.-北京:化学工业出版社,
1997.1

(石油化工工学丛书)

ISBN 7-5025-1759-6

I. 乙… II. 陈… III. 乙烯-生产-石油化工 IV.
TQ221.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 12758 号

石油化工工学丛书

乙 烯 工 学

陈 滨 主 编

责任编辑:潘正安

责任校对:李 丽

封面设计:郑小红

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市顺义板桥印刷厂印刷

北京市顺义板桥印刷厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 26 字数 653 千字

1997 年 1 月第 1 版 1997 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数:1—4000

ISBN 7-5025-1759-6/TQ·924

定 价:80.00 元

版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书,如有缺面、倒页、脱页者,请与本社发行部调换。

《石油化工工学丛书》编委会委员名单

主任委员：张旭之 陈 滨 赵仁殿
委 员：王松汉 戚以政 陶志华 金彰礼 宋显姻
谢立凡 马润宇 方加禄

《乙烯工学》分卷编写人员

主 编：陈 滨
审稿人员：白改玲 方邦悟 匡卓贤 李学恩 罗志坚
茹玉哲 沈 渭 史忠义 孙继忠 陶志华
汪文川 杨清雨 奕化民 张 政

各章编写人员：

第一、二章 陈 滨 姚伯平
第 三 章 茅文星 曾清泉
第 四 章 黄 文 何正兴 要于飞 陈 滨
第 五 章 陈 滨 黄 文
第 六 章 赵炳义 曾清泉 陈 滨
第七、八、九章 陈 滨

前 言

石油化学工业是我国四大支柱产业之一,在过去几十年中,石油化学工业在许多方面对世界工业的进展发挥了巨大的作用。石化工业本身在工艺技术、设备、自动控制等方面也得到了长足的进步,尤其是 60 年代末期以来,在节能、三废治理、降低消耗、节约投资等方面一直经历着深刻的变革,虽然基本的石化工业仍以初级产品及其衍生物为主,但其工艺技术的发展及产品技术的进步已呈现出叠彩纷呈的状态。

为促进我国石化事业的发展,满足同仁们的要求,我们编写了这套较为系统的《石油化工丛书》,共有《乙烯工学》、《乙烯衍生物工学》、《丙烯衍生物工学》、《碳四碳五烯烃工学》和《芳烃工学》5 个分册,是石油化工生产技术专著,也是国家新闻出版署“八五”出版计划中的重点科技图书。

本丛书是石油化工工艺方面具有通用性和综合性的工具书。以反映当代石油化学工业技术为主旨,以主要石化产品的生产工艺技术路线为主体,全面介绍主要石油化工产品的性质与用途、原料路线、基础理论、反应机理、工艺流程、生产方法、工艺条件选择、工艺特点分析、生产控制、主要设备与材料、技术经济指标、安全卫生与三废治理等内容。

本丛书内容都是基于当今世界先进的生产工艺水平,丛书把基础理论、工艺技术及生产过程诸要素结合起来,旨在使其能对从事石化生产、科研、设计、规划等领域的工作者提供实用的参考资料,也可作为高等院校、中等专业技术学校的参考书。

由于几十年的沿革,工业界目前存在许多不同方法的工艺流程,其先进性各异,尤其是对于某些特定产品的生产工艺及一些新发展起来的工艺,我们也给以简单的介绍。但限于篇幅,本书重点论述目前世界上被普遍认可的已工业化的先进工艺及被认为是最有发展前途的新工艺。

参加本书编写的有设计、高等院校、科研和生产等十多个单位的作者。这些作者大都是有关技术领域的专家、教授。稿件经过多次修改审查,以保证丛书具有较高的水平。

在编写过程中,我们虽然力求完善,但因丛书的内容较多,涉及面很广,再则限于我们的水平和经验,书中难免会有不妥之处,希望广大读者提出宝贵意见,以便再版时修改。

张旭之

1994. 12

内 容 提 要

为配合国内大力兴办石油化工和现有石油化工企业的技术改造,国内众多科研、设计、教学和生产企业联合编写了《石油化工工学丛书》,包括《乙烯工学》、《乙烯衍生物工学》、《丙烯衍生物工学》、《碳四碳五烯烃工学》和《芳烃工学》5个分册。

本丛书是生产工艺技术专著,以石油化工生产工艺为主线,全面介绍石油化工生产的反应和催化原理、原料路线、工艺流程、生产方法、工艺条件选择与控制、主要设备的结构及材质、技术经济指标与能量消耗、环境保护、安全、生产自动控制等方面内容,办求实用。本丛书为国家“八五”重点选题规划。

本丛书介绍的生产技术力求反映世界先进水平,重点介绍当前国内外在石油化工生产中广泛采用的先进技术,以及近年来出现的新工艺、新技术。另一方面,本丛书密切结合中国国情,注意总结国内石油化工科研成果和先进生产工艺,以体现中国特色。

《乙烯工学》分册介绍了生产乙烯的方法、烃类裂解反应的化学平衡和反应动力学、管式炉裂解工艺过程、选择性加氢精制、裂解气的预分馏、净化、压缩和精馏分离过程、乙烯装置的物料和能量平衡、水、电、汽平衡、乙烯贮存与运输和乙烯工厂的安全问题等。

本丛书主要供从事石油化工科研、生产、设计的工程技术人员全面深入掌握石油化工生产技术,以指导实际工作;也可供高等院校及中等专业技术学校有机化工专业师生学习参考。

目 录

第一章 乙烯生产概述

- 1.1 乙烯生产在石油化工中的作用和地位 1
 - 1.1.1 石油化学工业概况 1
 - 1.1.2 乙烯生产在石油化工中的作用和地位 3
- 1.2 乙烯生产方法概述 5
 - 1.2.1 烃类裂解生产乙烯 5
 - 1.2.2 生产乙烯和丙烯的其它方法 24

第二章 乙烯工厂的物料平衡和能量平衡

- 2.1 乙烯工厂的物料平衡 31
 - 2.1.1 概述 31
 - 2.1.2 不同裂解原料的产品收率 34
 - 2.1.3 乙烯工厂的产品和产品规格 41
 - 2.1.4 影响物料平衡的因素 45
- 2.2 乙烯工厂的能量平衡 48
 - 2.2.1 乙烯工厂的燃料平衡 48
 - 2.2.2 乙烯工厂的蒸汽平衡 50
 - 2.2.3 乙烯工厂水、电、汽平衡 60
 - 2.2.4 乙烯工厂能耗计算 70
 - 2.2.5 乙烯工厂的节能 72

第三章 烃类裂解反应过程

- 3.1 烃类裂解的化学反应 79
 - 3.1.1 反应机理 79
 - 3.1.2 裂解原料的性质及评价 86
 - 3.1.3 烃类裂解反应的化学平衡和反应动力学 96
 - 3.1.4 烃类裂解反应的热力学 99
- 3.2 烃类裂解过程的主要工艺参数 103
 - 3.2.1 裂解深度 104
 - 3.2.2 裂解温度和停留时间 106
 - 3.2.3 烃分压 109
- 3.3 烃类裂解产品收率分布和清焦周期预测 110
 - 3.3.1 产品收率的试验评价 110

3.3.2 裂解产品收率预测 111

3.3.3 清焦周期的预测 117

第四章 管式裂解炉的工艺过程

- 4.1 管式裂解炉工艺流程 127
 - 4.1.1 工艺流程概述 127
 - 4.1.2 主要工艺参数 134
 - 4.1.3 典型工艺流程 138
- 4.2 管式裂解炉的热量平衡和热效率 146
 - 4.2.1 管式裂解炉的热量平衡 146
- 4.3 辐射盘管内的工艺过程 151
 - 4.3.1 概述 151
 - 4.3.2 辐射盘管工艺计算模型实例 152
- 4.4 典型管式裂解炉炉型 156
 - 4.4.1 概述 156
 - 4.4.2 典型管式裂解炉炉型 157
- 4.5 高温裂解气的急冷和热量回收 176
 - 4.5.1 工艺过程 176
- 4.6 裂解炉和废热锅炉的清焦 189

第五章 裂解气的预分馏

- 5.1 裂解气预分馏过程概述 193
 - 5.1.1 裂解气预分馏的作用 193
 - 5.1.2 工艺过程概述 193
- 5.2 典型工艺流程 194
 - 5.2.1 轻烃裂解装置 194
 - 5.2.2 馏分油裂解装置 196
- 5.3 工艺过程 200
 - 5.3.1 油洗系统 200
 - 5.3.2 水洗塔和急冷水系统 205
 - 5.3.3 预分馏系统对裂解原料的适应性 209

第六章 裂解气净化

- 6.1 裂解气分离过程概述 211
- 6.2 酸性气的脱除 213
 - 6.2.1 裂解气中酸性气的来源和危害 213

6.2.2	碱洗法脱除酸性气	214
6.2.3	乙醇胺法脱除酸性气	222
6.3	脱水	225
6.3.1	脱水的必要性	225
6.3.2	吸附剂和吸附过程	226
6.3.3	干燥脱水工艺流程	232
6.4	炔烃的脱除	238
6.4.1	脱炔方法概述	238
6.4.2	催化加氢法脱炔	238
6.4.3	溶剂吸收法脱除乙炔	258
6.5	一氧化碳的脱除	262
6.5.1	一氧化碳的来源和危害	262
6.5.2	脱除一氧化碳的方法	263

第七章 压缩和制冷系统

7.1	气体压缩过程和压缩机	271
7.1.1	气体压缩的热力过程	271
7.1.2	活塞式压缩机工作原理和 操作特性	284
7.1.3	离心式压缩机工作原理和 操作特性	288
7.1.4	螺杆压缩机工作原理和 操作特性	297
7.2	裂解气的压缩	299
7.2.1	裂解气压缩的工艺流程	299
7.2.2	裂解气压缩工艺参数	308
7.3	乙烯装置中的制冷系统	312
7.3.1	制冷循环	312
7.3.2	丙烯制冷系统	324
7.3.3	乙烯制冷系统	328
7.3.4	甲烷制冷系统	332

第八章 裂解气的精馏分离

8.1	脱甲烷	337
8.1.1	概述	337

8.1.2	脱甲烷操作参数和操作特性	337
8.1.3	典型工艺流程	341
8.2	脱乙烷	356
8.2.1	概述	356
8.2.2	操作参数和操作特性	356
8.2.3	典型工艺流程	359
8.3	乙烯精馏	361
8.3.1	概述	361
8.3.2	操作参数和操作特性	362
8.3.3	典型工艺流程	365
8.4	乙烯的贮存和运输	366
8.4.1	概述	366
8.4.2	乙烯的贮存	367
8.4.3	乙烯的输送	371
8.5	脱丙烷	373
8.5.1	概述	373
8.5.2	操作参数和操作特性	373
8.5.3	工艺流程	375
8.6	丙烯精馏	377
8.6.1	概述	377
8.6.2	操作参数	378
8.6.3	工艺流程	380
8.7	脱丁烷	382

第九章 乙烯工厂的安全设施

9.1	乙烯工厂安全设施概述	387
9.2	乙烯装置的紧急停车和联锁系统	388
9.2.1	概述	388
9.2.2	乙烯装置的紧急停车	388
9.2.3	乙烯装置的联锁系统	391
9.3	火炬排放系统	398
9.3.1	火炬排放系统概述	398
9.3.2	乙烯装置内的排放系统	400
9.4	装置安全性评价	403

第一章 乙烯生产概述

1.1 乙烯生产在石油化工中的作用和地位

1.1.1 石油化学工业概况

石油化学工业是化学工业的一个重要部门,它是以石油、天然气为原料,经过多次化学加工而生产各种有机化学品及合成材料的原材料工业。石油化学工业的发展不仅从根本上改变了化学工业的原料结构,促进和推动了化学工业技术的发展,而且,所提供的大量新型合成材料在性能和生产成本上均越来越比天然材料显示出更大的优越性。石油化学工业的发展已使各种有机化学品及合成材料渗透到人民生活中有关衣、食、住、行的各个方面,在各个领域越来越广泛地替代各种天然材料(如:金属、木材、纸张、皮革、纤维、橡胶、油酯等)。石油化学工业已成为现代化社会一个重要的原材料工业部门,近30年一直保持着相当高的增长速度,其间世界钢铁生产和主要石油化工产品生产的发展情况如表1-1所示。

表 1-1 世界钢铁和石油化工产品生产发展情况

kt/a

年份	钢铁	乙烯	合成橡胶	合成树脂和塑料	化学纤维	合成洗涤剂
1960	328150	2912	2021	6770	702	3500
1965	448130	8661	3230	14160	2052	—
1970	580790	19762	5893	30000	4700	9010
1975	629160	21744	6855	38724	7350	10800
1980	669670	34057	8670	59731	10487	14600
1985	718900	38872	9005	76743	15527	
1989	685000	49500	10325	99850 ^①	17590	

①1990年产量。

近30年中钢产量增长2.08倍,平均年递增约2.5%。而乙烯产量增长17.01倍,平均年递增约10.26%。三大合成材料(合成树脂和塑料、合成橡胶、合成纤维)产量增长13.46倍,平均年递增约9.38%。主要石油化工产品生产的增长速度约为钢产量增长速度的3~4倍。

石油化学工业大体上可分为原料、基础原料加工、中间产品加工、“最终”产品加工等几部分(图1-1)。

原料加工包括天然气加工和原油加工。天然气加工包括天然气脱硫、脱二氧化碳及烷烃分离,分离所得碳二以上的烷烃可作为裂解制乙烯、丙烯的原料,其中碳四烷烃尚可作为脱氢制丁烯、丁二烯或异丁烯的原料。原油加工包括蒸馏、催化重整、催化裂化、焦化、加氢精制、加氢裂化等等加工手段。原油加工尚可提供大量石油化工原料,例如:石脑油、柴油、加氢裂化尾油等都是乙烯生产的良好原料,催化重整油则是芳烃生产的主要原料。

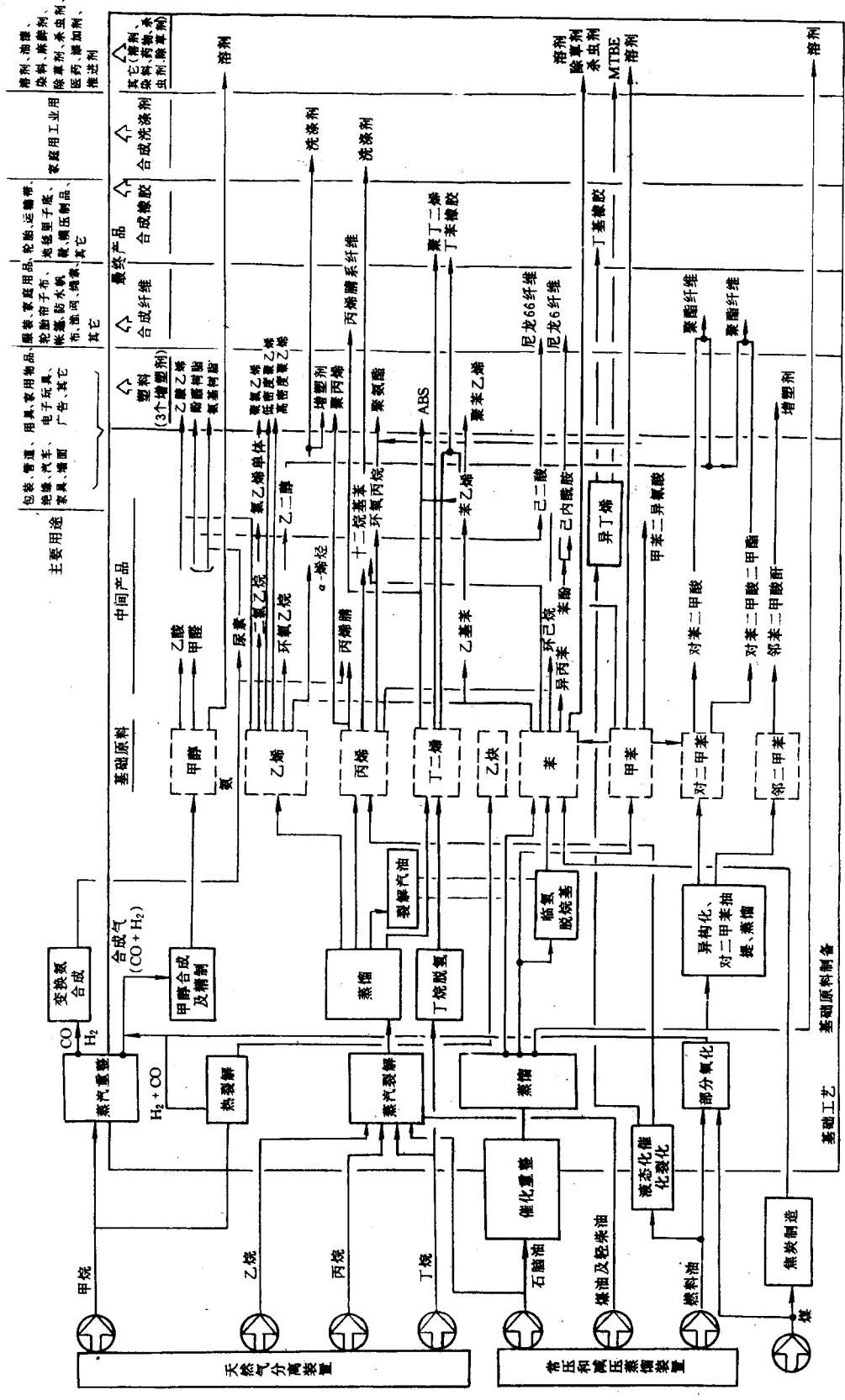


图 1-1 石油化学工业的内部结构

石油化学工业的基础原料主要包括:氢气及合成气(进一步生产合成氨、甲醇)、烯烃(乙烯、丙烯、丁二烯、异丁烯等)、芳烃(苯、甲苯、二甲苯等)。由这些基础原料出发可进一步加工生产各种石油化工产品。

由基础原料进一步加工生产的各种化学品,作为进一步加工的原料使用时,通常称为石油化学工业的中间产品,例如:醋酸乙烯、氯乙烯、乙二醇、丙烯腈、苯酚、丙酮、丁醇、辛醇、苯乙烯、己内酰胺、对苯二甲酸等等。

石油化学工业的最终产品是轻工、纺织、建材、机电等加工业的重要原料,主要包括合成树脂和塑料(如:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、各种工程塑料等)、合成橡胶(如:顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶等)、合成纤维(如:聚酯纤维、腈纶、丙纶、聚酰胺纤维等)、合成洗涤剂及其它化学品。

石油化学工业能源消耗大,投资高,属技术密集和资金密集型企业。因此,石油化学工业除作为重要的原料工业而在国民经济占据重要地位之外,在推动技术进步,带动能源、交通、机械、工程业的发展,扩大就业、发展金融、贸易等方面都有很大贡献。图 1-2 表示了石油化学工业的社会环境结构。

1.1.2 乙烯生产在石油化工中的作用和地位

石油化学工业中大多数中间产品和最终产品均以烯烃和芳烃为基础原料。烯烃和芳烃所用原料烃约占石化生产总耗用原料烃的四分之三。在石油化学工业中,除由重整生产芳烃以及由催化裂化副产物中回收丙烯,丁烯和丁二烯之外,主要由乙烯装置生产各种烯烃和芳烃。乙烯主要用于生产聚乙烯、氯乙烯及聚氯乙烯、环氧乙烷和乙二醇、乙醇、苯乙烯、乙醛及醋酸、 α 烯烃和高碳醇、乙丙橡胶等等。目前世界乙烯生产能力达到 83000kt/a。乙烯除极少量由酒精脱水制得外,绝大部分由石油烷烃裂解生产。

丙烯主要用于生产聚丙烯、丙烯腈、苯酚和丙酮、丁醇和辛醇、异丙醇、丙烯酸及其酯类、环氧丙烷、环氧氯丙烷及汽油添加剂等等。目前世界丙烯生产能力约 40000kt/a。目前世界丙烯产量中约 30%由炼厂气回收而得,70%由石油烷烃裂解生产乙烯时副产,近期,少量丙烯由丙烷脱氢生产。

丁二烯主要用于生产顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚丁二烯、SBS、ABS 树脂。此外尚可由丁二烯生产 1,4-丁二醇、己二胺等等。目前世界丁二烯生产能力接近 10000kt/a。石油化学工业发展初期,丁二烯主要由丁烯或丁烷脱氢(或氧化脱氢)生产。目前约 90%以上的丁二烯均由乙烯装置副产 C_4 馏分抽提而得。

异丁烯作为石油化工基础原料主要用于生产丁基橡胶、异戊橡胶、甲基丙烯酸甲酯、聚异丁烯、叔丁醇以及助剂生产等等。近年,由于作为汽油添加剂的甲基叔丁基醚(MTBE)高速发展,异丁烯需求猛增。仅 MTBE 耗用的异丁烯,1980 年为 410kt,1984 年超过 1000kt,1990 年已超过 5000kt。所需异丁烯除来自炼厂及乙烯装置外,少量由丁烷异构化和脱氢生产异丁烯。

作为石油化工原料,丁烯主要用于生产丁二烯、顺酐、仲丁醇、庚烯、聚丁烯等,其用量仅占丁烯用量的 30%左右。随着线性低密度聚乙烯的发展,1-丁烯用量逐渐增大,成为丁烯主要用途。其余丁烯主要用于生产高辛烷值汽油添加组分(约占 60%)和民用液化气(约占 10%)。丁烯的生产约 80%来自炼厂,20%由乙烯装置副产。

作为石油化工基础原料的芳烃主要包括苯、甲苯和二甲苯。

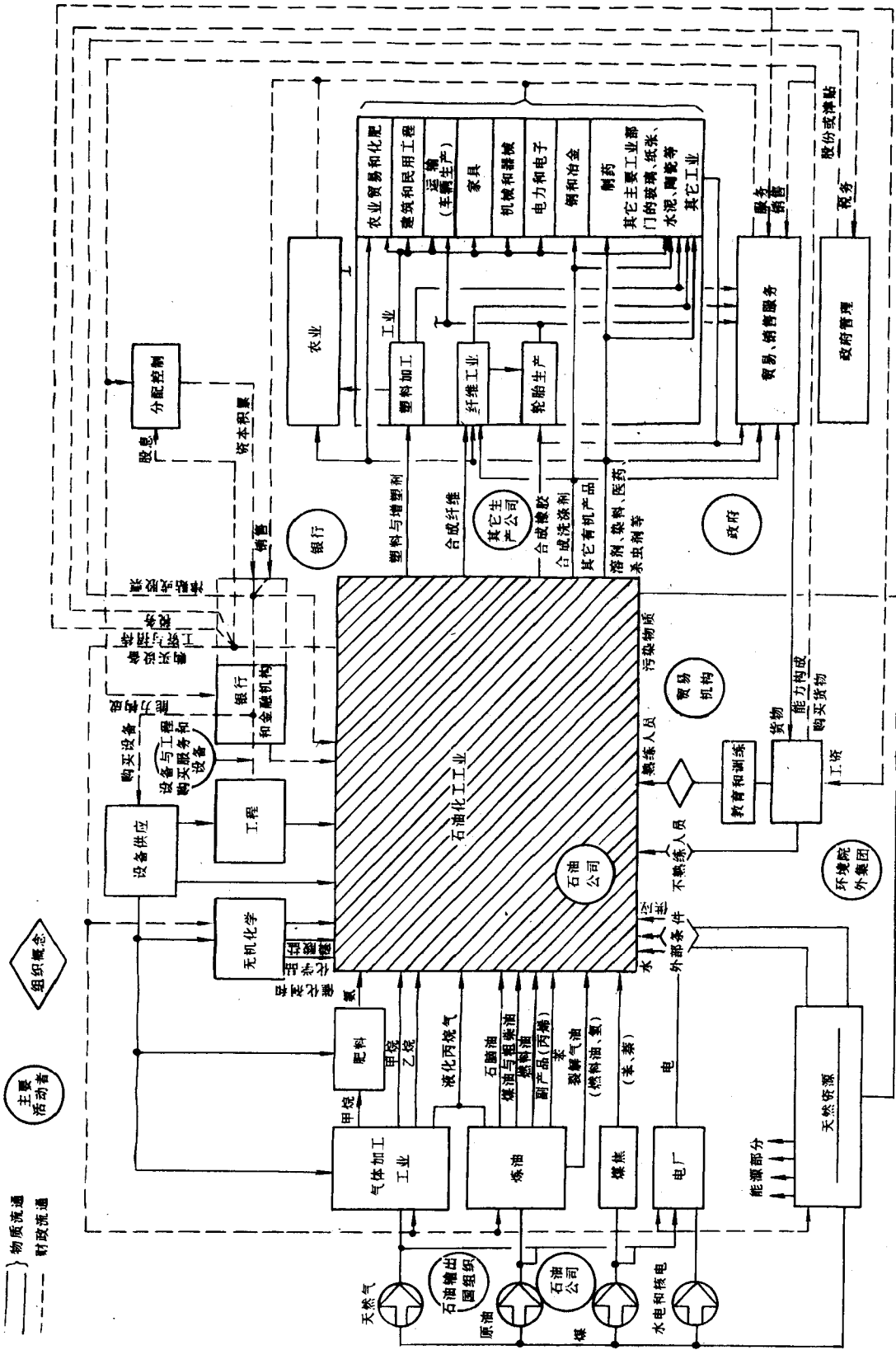


图 1-2 石油化工的社会环境结构

苯主要用于生产苯乙烯、环己烷(进一步生产锦纶)、苯酚。这三个产品耗苯量约占苯耗量的70%。此外,苯尚用于苯胺、烷基苯、顺酐以及医药和农药等产品的生产。目前世界上苯的生产能力约30000kt/a。

甲苯主要用作高辛烷值汽油的掺合组分。作为石油化工原料,甲苯主要用于脱烷基化制苯,以及经歧化生产二甲苯。此外,在溶剂、涂料、农药、炸药、甲酚、甲苯二异氰酸酯(TDI)等生产中也耗用相当量的甲苯。目前世界甲苯生产能力达16000kt。

作为石油化工原料,二甲苯中用量最大的是对二甲苯,主要用于生产对苯二甲酸(PTA)和对苯二甲酸二甲酯(DMT),由此进一步生产聚酯(PET),少量用于生产对苯二甲酸丁二酯(PBT)。目前,世界上二甲苯生产能力达12000kt/a。间二甲苯和邻二甲苯主要用于异构化生产对二甲苯,其中邻二甲苯尚可用于生产苯酚、或用于涂料、溶剂、农药中间体的生产。

乙烯装置在生产乙烯的同时,副产大量丙烯、丁烯和丁二烯、芳烃(苯、甲苯、二甲苯),成为石油化学工业基础原料的主要来源。除生产乙烯外,约70%的丙烯、90%的丁二烯、30%的芳烃均来自乙烯副产。以“三烯”(乙烯、丙烯、丁二烯)和“三苯”(苯、甲苯、二甲苯)总量计,约65%来自乙烯生产装置。正因为乙烯生产在石油化工基础原料生产中所占的主导作用,常常将乙烯生产作为衡量一个地区石油化工生产水平的标志。

由于乙烯生产的同时尚副产大量其他烯烃和芳烃等基础原料,相应地,乙烯生产必然与多种中间产品和“最终”产品的生产联结在一起。因此,石油化学工业总是以乙烯生产为中心,配套多种产品加工生产的联合企业。乙烯生产的规模、成本、生产稳定性、产品质量都将对整个联合企业起到支配作用。乙烯装置在石油化工联合企业中成为关系全局的核心生产装置。

1.2 乙烯生产方法概述

1.2.1 烃类裂解生产乙烯

1.2.1.1 概述

早在30年代就开始对石油烃(碳二以上饱和烷烃)高温裂解生产烯烃(乙烯、丙烯等)的技术进行了研究,并在40年代初建成了管式炉裂解生产烯烃的工业装置。经过50多年的发展,石油烷烃经管式炉热裂解生产乙烯的方法至今仍在乙烯生产中占统治地位,其乙烯产量占世界乙烯生产的99%以上。

石油烃裂解装置最初采用天然气中回收的乙烷、丙烷为原料。以乙烷为裂解原料时,可得到大约相当于原料量80%的乙烯产品,而其余20%则以副产甲烷、氢气为主,而副产丙烯、碳四及芳烃量甚微。以丙烷为裂解原料时,乙烯收率约降低一半,丙烯收率大幅度增加,碳四和芳烃收率也明显上升。此时,除生产乙烯外,尚需考虑丙烯和碳四回收利用。但芳烃副产量仍较小,一般不具回收利用的价值。

随着烯烃需求的增大,仅以乙烷和丙烷为裂解原料远不能满足市场对烯烃的需求,裂解原料开始向重质化发展。除使用轻质烷烃之外,到60年代初逐步发展到大量使用石脑油,70年代又将裂解原料扩大到煤油、轻柴油以及重柴油。60年代着手研究开发的重油裂解技术,目前也逐渐走向工业化。随着原料的重质化,乙烯收率相应降低,丙烯、碳四、芳烃(BTX)收率相应增大,副产品回收利用的份额随原料的重质化而越来越大。

除石油烃裂解之外,由炼厂气(焦化和催化裂解化气体)回收乙烯、丙烯和丁烯是烯烃的另

一主要来源。一般情况可回收的乙烯较少,可回收的丙烯和丁烯量十分可观。

在远离乙烯厂的地区,且乙烯运输困难时,当需用少量乙烯,也可采用酒精脱水生产乙烯。此外,以甲醇或甲烷制取乙烯的工艺技术也正在研究开发中,但距工业化尚有一定距离。

在轻烃资源丰富,而丙烯不足的地区,近来较多采用丙烷脱氢工艺技术生产丙烯。其经济效益可与石油烃裂解相竞争。同样,以乙烷脱氢生产乙烯也具很大吸引力,但目前尚处于小型试验阶段。

焦炉气中含乙烯约3%,在焦炉气深冷分离装置中可回收少量乙烯。其总量在乙烯生产中所占份额甚微。

1.2.1.2 主要裂解方法

(1)蓄热炉裂解 蓄热炉裂解是以蓄热砖为热载体使石油烃裂解制烯烃的技术。此法首先用燃料和空气在蓄热炉燃烧,将蓄热炉内的蓄热砖加热至高温。然后停止供给燃料和空气,用蒸汽吹扫残存的空气,将蓄热炉内残余氧吹扫至安全范围内,即可通入裂解原料和水蒸气。裂解原料在水蒸气存在的条件下与高温蓄热砖接触,借助蓄热砖提供的热量和温度条件进行裂解反应。随着裂解反应的进行,蓄热砖温度逐步下降。当温度降至一定程度,则停止裂解原料进料,用蒸汽吹扫,再用燃料和空气进行加热升温(同时烧除积存的结炭)。如此反复循环。

蓄热炉裂解技术是50年代初实现工业化的生产技术,其目的是以轻烃或石脑油高温裂解制取乙炔并产乙烯,发展到60年代末期已建成十套工业生产装置。由于技术和经济的原因,在70年代相继关闭停产。70年代初,澳大利亚Altona石油化学公司在以渣油生产城市煤气的基础上,建设了一套30kt/t乙烯的蓄热炉渣油裂解装置(称为Pacel法),因经济效益差,很快关闭停产。

60年代末期,中国在轻质油品紧缺、资金不足、合金钢材供应十分困难的条件下,地方中小型企业广泛采用了容易上马的双筒裂解炉技术建设小型乙烯装置。建设规模在2~10t/a之间,其工艺流程如图1-3所示。

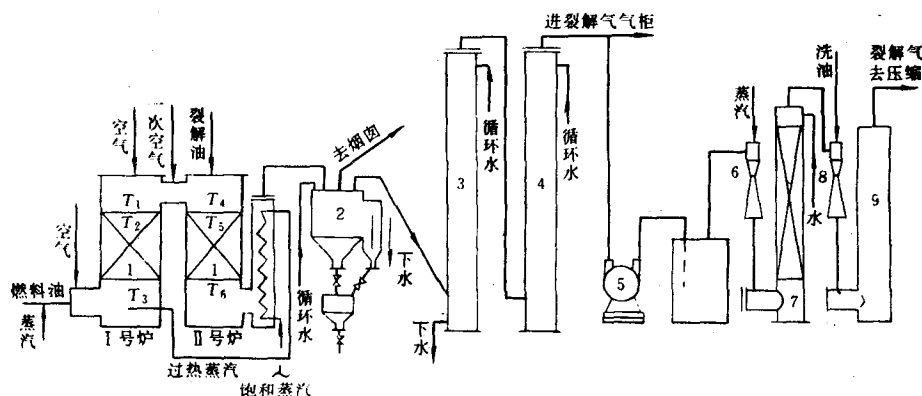


图 1-3 双筒顺流式蓄热炉裂解流程

- 1—裂解炉;2—洗气箱;3—第一洗气塔;4—第二洗气塔;
5—水环泵;6—蒸汽文丘里;7—水洗塔;8—油洗文丘里;9—油分离塔

Pacel 法渣油裂解所得产品收率如表 1-2 所示。与国内双筒蓄热炉裂解的产品收率大致相同。

表 1-2 Paccel 法渣油裂解产品收率

原料渣油来源	石蜡基原油的渣油	环烷基原油的渣油	催化裂化循环油
相对密度	0.89	0.978	0.92
特性因素(K 值)	12.30	11.60	11.30
产品收率, % (wt)			
氢	1.00	1.00	1.00
燃料气(甲烷 乙烷 丙烷)	21.00	16.00	18.00
乙烯	20.00	15.00	16.00
丙烯	7.00	5.00	5.00
丁二烯	2.00	1.00	1.00
其它碳四馏分	2.00	1.00	1.00
裂解碳五	2.00	2.00	2.00
苯	7.00	5.00	6.00
甲苯	3.00	2.00	3.00
二甲苯	1.00	1.00	1.00
芳烃抽余液	13.00	15.00	18.00
重质燃料油	13.00	22.00	18.00
焦炭	8.00	14.00	10.00

蓄热炉裂解收率低,能耗大(单位烯烃的能耗超过管式炉裂解一倍以上),加之污水量多,除中国一些小型石化企业尚在生产外,国外早已关闭停产。随着中国大型乙烯工程的发展以及油品价格的调整,目前尚依赖低价重油用蓄热炉生产乙烯的装置,势必逐渐被淘汰。

(2)流动床裂解 流动床裂解技术是在催化裂化技术基础上发展的烃类裂解技术。它以流动床方式循环固体颗粒热载体,循环的热载体在加热器(或再生器)中被加热,在反应器中则利用热载体积蓄的热量进行烃类裂解反应。由于此法在裂解过程中生成的结炭可在热载体加热过程中烧除,因而可裂解原油、渣油等重质原料而维持连续操作。作为重质油裂解的手段,曾得到广泛重视。

TPC 法、Lurgi-Ruhrigas 砂子炉法、BASF 流动床法、K-K 法均为有代表性的流动床裂解技术。其裂解过程如图 1-4 所示。

TPC 法是 Socony-Vacuum Oil 公司在催化裂化技术基础上开发的裂解制乙烯工艺技术,以裂解原油为主要目标。曾于 1949 年建设了 23kt/a 的乙烯工业装置,开车不久即停止运转。该装置以 5~10mm 耐热石子($Al_2O_3-SiO_2$ 系)为热载体,首先在加热器中加热,再由重力流动输送至反应器,释热后的石子由重力流动输送至提升器,经斗式提升器送至加热器,由此构成热载体的循环。由于热载体破碎量大,加之斗式提升器输送能力小,维修也困难,难于实现稳定可靠的工业化生产。

德国 Lurgi 公司和 Ruhrigas 公司开发的砂子炉裂解技术,采用 0.4~1.2mm 的砂子为热载体。被加热至 850℃左右的砂子由料斗用重力流动方式送入反应器,在反应器中经预热的油气混合物与热砂子接触而发生热裂解反应。原料油在反应器中停留时间约 0.3~0.6s,反应温度为 700~800℃之间。生成的裂解气经反应器顶部送至急冷系统,释热后的砂子降至 700℃左

右,由反应器底部通过下降管重力流动送至提升管下部。在提升管中按稀相输送方式将砂子送至料斗,在输送过程中同时加入燃料,使砂子加热至 850℃左右。同时,裂解时附着于砂子表面上的结炭也在提升管内被烧除。

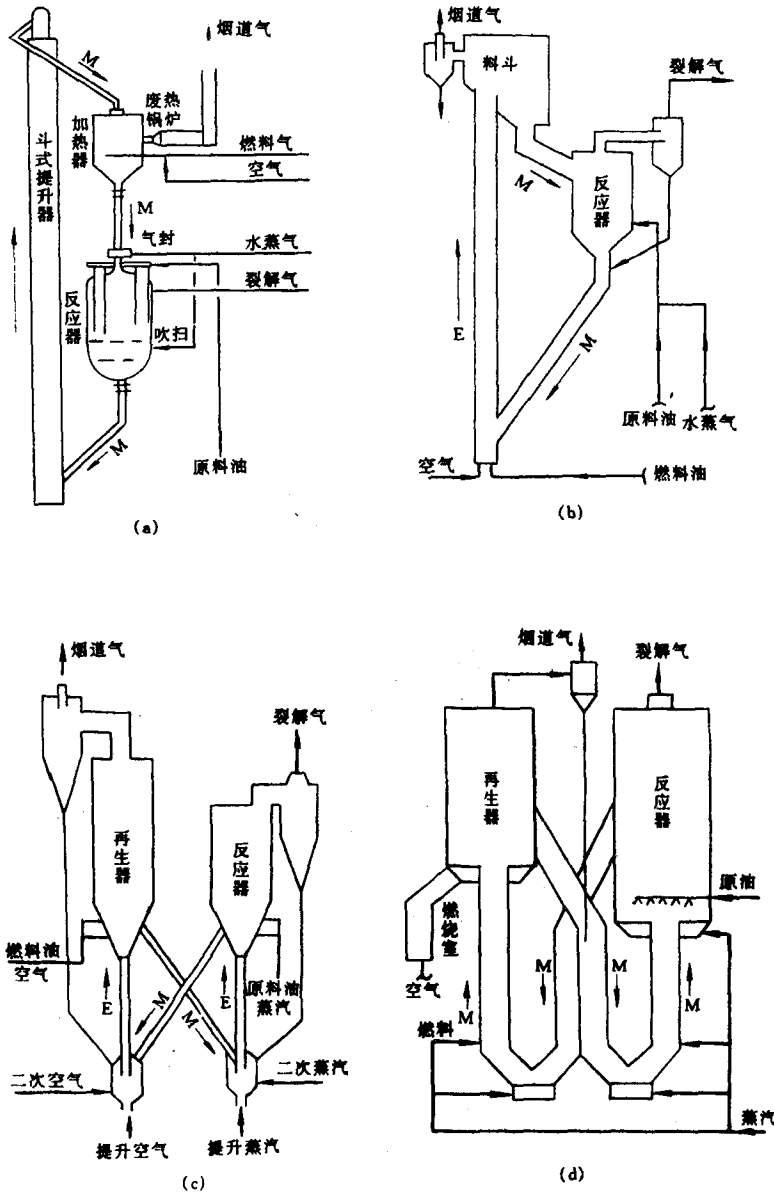


图 1-4 几种典型的流动床裂解法

E—稀相输送;M—密相输送

- (a)TPC 法 热载体:5~10mm 耐火材料;
- (b)砂子炉裂解法 热载体:0.4~1.2mm 砂子;
- (c)BASF 流动床裂解法 热载体:1~2mm 耐火材料;
- (d)K-K 法 热载体:2mm 左右焦炭

60 年代曾用砂子炉裂解技术先后建设了五套乙烯装置,其生产规模为 15~40kt/a 乙烯。由于操作和经济问题,均已关闭停产。砂子炉裂解是以原油裂解为主要目标,而工业规模装置的运转表明仅适用于闪蒸率达 60%的闪蒸轻质油(相当于重柴油)。中国引进的砂子炉反应系

统和急冷系统流程如图 1-5 和图 1-6 所示。

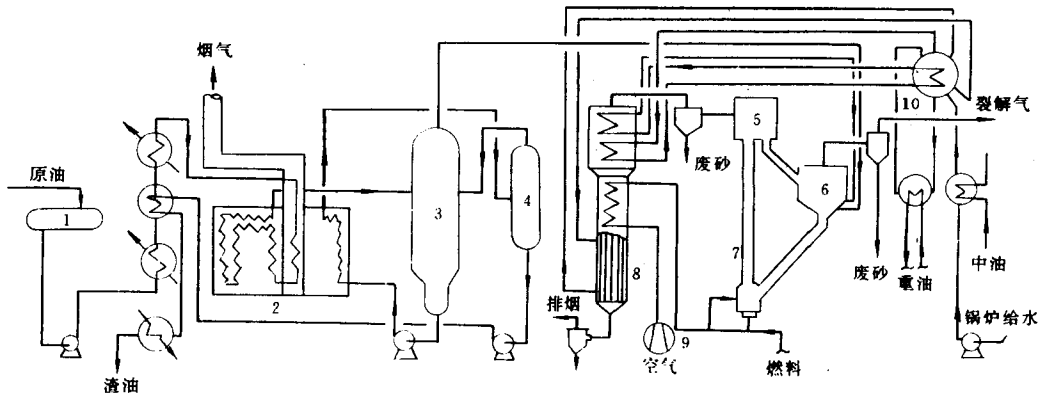


图 1-5 砂子炉裂解反应系统流程图

- 1—原料油罐；2—闪蒸加热炉；3—第一闪蒸塔；4—第二闪蒸塔；5—料斗；
6—反应器；7—提升管；8—烟气热量回收系统；9—鼓风机；10—汽包

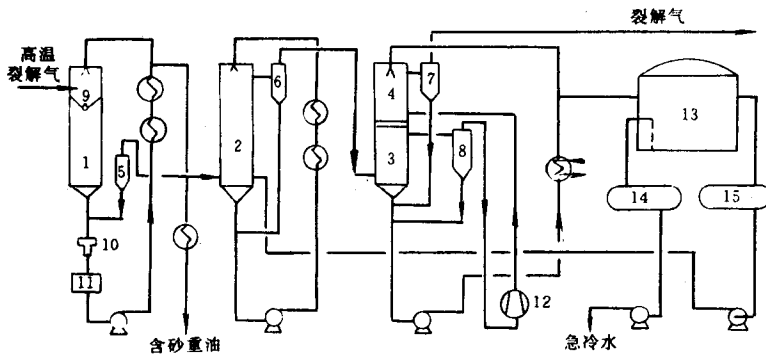


图 1-6 砂子炉裂解装置急冷系统流程图

- 1—含砂重油洗涤塔；2—中油洗涤塔；3—轻油洗涤塔；4—水洗塔；5,6,7,8—裂解气旋液分离器；
9—打焦机；10—过滤器；11—研磨机；12—裂解气鼓风机；13—油水分离罐；14—水罐；15—轻油罐

德国 Erdölchemie 公司在 20kt/a 乙烯的砂子炉裂解装置上所得裂解产品收率如表 1-3 所示。中国引进 36kt/a 乙烯的砂子炉裂解装置上裂解中国原油闪蒸馏分的裂解产品收率如表 1-4 所示。

表 1-3 德国 2 万吨/年乙烯砂子炉裂解产品收率

原 料	乙 烷	丙 烷	石 脑 油 (40~160℃)				伊 拉 克 原 油 (72~380℃闪蒸馏分)		
			730	750	780	800	730	760	790
裂解温度, C	850	825	730	750	780	800	730	760	790
产气量, m ³ /t 原料	1255	980	375	660	700	725	505	555	585
气体密度, kg/m ³	0.79	1.00	1.38	1.26	1.17	1.12	1.21	1.15	1.09
裂解产品, % (wt)									
C ₂ H ₄	56.60	39.20	21.30	25.90	30.00	31.60	19.60	23.10	23.80
C ₃ H ₆	2.00	12.00	15.90	15.60	12.80	12.50	12.60	12.80	10.20