

国外乙烯生产的 原料路线

化学工业部科学技术情报研究所

一九七九年四月



目 录

一、国外主要化工生产国家乙烯生产的原料现状与发展趋势	(1)
二、影响原料选择的因素	(5)
(一) 资源条件	(6)
(二) 油品消费结构和能源政策	(7)
(三) 裂解技术成熟的程度	(8)
(四) 经济性	(8)
1. 原料的化学效应	(8)
2. 原料价格结构	(10)
3. 投资	(10)
4. 付产品的综合利用	(11)
(1) 付产品市场	(12)
(2) 付产品价格对乙烯成本的影响	(12)
三、重质原料裂解制烯烃	(14)
(一) 减压柴油(VGO)直接裂解	(15)
1. 减压柴油(VGO)的性质	(15)
2. 减压柴油直接裂解技术中的问题	(15)
3. 减压柴油直接裂解技术在国外的应用	(17)
4. 减压柴油直接裂解技术的改进	(18)
5. 减压柴油直接裂解技术的发展趋势	(18)
6. 减压柴油裂解技术在我国应用的可能性	(19)
(二) 利用炼油深度加工手段扩大裂解原料来源	(20)
1. 减压柴油加氢处理(或/加氢裂化)制裂解原料	(20)
2. 渣油加氢裂化制备裂解原料	(23)
(1) 几种渣油加氢裂化的技术	(23)
(2) 加氢裂化油品做为裂解原料的问题	(28)
3. 重油催化裂化(HOC)制裂解原料	(30)
(三) 原油直接裂解制乙烯	(30)
1. 焦炭热载体流化床法(K-K法)制乙烯	(31)
2. 高温水蒸汽裂解(A. C. R)技术	(31)
3. 原油部分燃烧裂解制乙烯	(33)
(四) 炼油与化工联合,用原油生产更多的石油化学品	(34)
四、参考文献	(40)

乙烯是石油化学工业最重要的基础原料。乙烯的产量和生产技术，标志着一个国家的石油化学工业的水平。

从六十年代以来，世界乙烯产量飞速增长，1960年为291.2万吨，1970年上升到1786.6万吨（增长了514%），1977年达到2700万吨。

进入七十年代以后，由于资本主义国家发生能源危机，美国、日本、西欧等主要乙烯生产国家的乙烯产量，1973—1974年开始停滞不前和纷纷下降，1976年才逐步恢复到1974年水平，但从总的趋势来看，乙烯生产仍在继续发展，其生产能力绰绰有余。预计到1985年产量将达到5400万吨。

表 1 世界各国乙烯生产的增长 （单位：万吨）

	美 国	苏 联	日 本	西 德	法 国	世界合计
1960年	247.2	18.1	7.8	22.8	8.2	291.2
1970年	820.4	98.3	309.7	202.0	93.3	1786.6
1977年	1114	180	398		189	2900
1985年	1800	350	670	500	330	5400

目前国外乙烯生产技术主要围绕着解决原料、提高乙烯收率、节约能量和装置大型化等方向发展，最终达到降低消耗指标和乙烯生产成本。

原料问题在乙烯生产技术的发展中起着举足轻重的作用。制定正确的石油化工原料路线，是迅速发展和突破石油化工技术的重大课题。它不仅关系到资源的综合利用，而且是一项重大的技术政策。为了更好的了解国外工业化国家对于乙烯生产原料路线的选择，以便在发展我国石油化学工业中有所借鉴；我们组织北京化工研究院、北京石化总厂设计院和大连制碱所，共同对国外乙烯生产原料路线进行了调查。本文拟从国外乙烯生产原料路线的状况、发展趋势、对原料路线选择考虑的因素、各种原料裂解的技术经济分析、重质原料的利用等方面，对国外乙烯生产原料路线作一简述。由于原料问题在石油化工发展中涉及的因素较多，加之我们水平较低，本文仅供参考。

一、国外主要化工生产国家乙烯生产的原料 现状与发展趋势

在烯烃生产中，选择和评价所使用的原料是考虑乙烯工厂建设的最主要的因素之一。国外主要化工生产国家根据本国资源情况及原料供应的稳定程度，都选择了相应的原料路线。在六十年代，国外乙烯生产的原料基本上是炼油工业的副产和天然气加工工业的产品。进入七十年代以来，世界烯烃的产量大幅度增长，使传统的裂解原料发生了严重短缺，特别是经济危机的风暴席卷资本主义世界，原料的供应状况更加恶化，再加之石油输出国组织急剧提高原油价

格,新的原油、天然气资源和美国的乙、丙烷也日益紧张,使乙烯生产的原料受到很大影响,造成原料的不稳定,化工生产国家面临着极大的困境。为了摆脱困境,维持均衡生产,适应原料供应的不稳定,国外都在努力寻求新的原料来源,开发扩大原料来源的技术,采取随能源市场的供应关系而改变乙烯生产原料的措施;设计能利用多种不同原料的新装置;充分利用各种原油馏份以降低生产成本。裂解原料继续向重质化发展,特别是石油化学工业比较发达的美国转向使用柴油,使这种趋势更加明显。据统计,1977年世界以柴油为原料的乙烯生产能力大约占全部能力的6%,而到1985年估计将增至18—22%。见表1-1。

表 1-1 国外1977年, 1975年不同原料乙烯能力的构成

原 料	乙 烯 能 力 %	北 美		西 欧		世 界	
		1975	1977	1975	1977	1975	1977
石 脑 油		0.7	3.3	87.8	78	55.6	47.9
柴 油		3.4	9.4	0	2.8	1.1	4.2
炼 厂 气		8.0	5.3	1.1	0.7	3.8	2.6
液 化 气		65.3	54.5	1.0	2.4	22.5	22.1
乙烷、丙烷							
多 样 原 料		17.4	22.5	9.5	10.6	12.3	15.1
其 它 原 料		5.3	5.0	0.6	5.5	4.7	8.1
乙 烯 总 能 力 (百万吨/年)		10.8	16.1	12.7	17.8	34.1	50.6

由于各国资源情况和能源消费结构不同,发展石油化学工业所采用的原料也各有差异。因此,乙烯原料重质化的起点,重质原料的比例也不尽相同。

1. 美国乙烯原料仍以轻质烷烃为主, 液态烃作为裂解原料的趋势增加。

美国是湿性天然气资源丰富的国家,1976年天然气探明储量为61600亿立方米,产量为5657.96亿立方米。因此,美国乙烯生产是以天然气乙烷和液化石油气为主的,丁烷、石脑油、柴油仅占一小部分。由于天然气凝析液来源丰富,价格低廉,乙烯装置投资低,没有副产物销路问题,几乎所有的乙烯厂家都选择乙烷和乙烷/丙烷为原料,这在过去几年前美国生产乙烯原料的选择是比较明显的。七十年代以来,由于天然气资源日益减少,而美国新发现较深的气源都趋于干气,这样就使得在美国从天然气提供生产的乙、丙烷产量增长缓慢。尽管新的深冷技术可以将天然气中含有的乙烷提出70%以上,但是,据美国有关部门预计,从目前到1985年乙烯需要量仍以6.7%速度增长,因此仅仅把乙烷作为裂解原料已不能适应乙烯生产发展形势的需要。而作为裂解原料使用的丙烷近年来数量也有所下降,家庭和工业用热源对液化石油气的需要,丙烷与液体燃料的竞争,使石油化工所用的丙烷只占总供应量的很少一部分。1970年丙烷用于裂解原料的比例为33%,到1980年即下降到10%。

丁烷在美国主要从天然气、炼厂气中取得。丁烷做为乙烯生产的原料仅占较小的地位,1976年每天只有3700吨用于生产乙烯,在今后十年内也不会有太大的发展。

为了扭转原料的不足,美国正在扩大原料范围上作文章,使裂解原料逐渐变重。据报道,在美国采用管式炉裂解的原料可以从乙烷扩大到 VGO,并且在美国乙烯原料构成中液体原料的比重也将逐渐增大。到1985年以液体原料石脑油、柴油为乙烯生产原料的比例将达到54%。在今后的十年中,美国乙烯产量的增长大部分是以液态烃原料为基础,即主要采用石脑油、抽余油,天然汽油和粗柴油为主。

表 1-2 美国乙烯原料构成

时 间 乙 烯 需 要 量 乙 烯 产 量 原 料 种 类	1974		1975		1980		1985	
	1064.6		883.4		1585.5		2156.3	
	万吨	%	万吨	%	万吨	%	万吨	%
乙 烷	548.1	51.5	543.6	61.5	634.2	40	693	32.1
丙 烷	212.9	20	122.3	13.8	172.1	11	163	7.6
石脑油/柴油	249.2	23.4	172.1	19.5	733.9	46.2	1254.8	58.2
炼厂气	31.7	3.0	22.7	2.6	22.6	1.4	22.6	1.0
其他原料	22.7	2.1	22.7	2.6	22.7	1.4	22.9	1.1
合计生产乙烯	1064.6	100	883.4	100	1585.5	100	2156.3	100

除此以外,美国新建的乙烯装置也正在转向以石脑油和轻柴油为原料。据初步统计,目前美国1977—1980年正在建设和计划建设的14套乙烯装置中(年产乙烯能力共723万吨)只有菲利普斯一套45万吨/年乙烯装置是以乙烷为原料的,并且该公司预测这可能是最后或者接近最后的,在美国建的用乙烷作原料的蒸汽裂解装置。其余基本上采用石脑油和柴油为原料。

尽管如此,在今后十年中,通过天然气乙烷向液态烃转换的趋势是比较缓慢的,这种转换趋势到1990年才会真正明显起来,届时,轻质烷烃占30%,石脑油占30%,柴油占40%,大部分裂解装置也只是以一种原料为基础,其他原料仅作为储备而已。

2. 石脑油仍是日本生产乙烯的主要原料

多年来,石脑油几乎是日本生产乙烯的唯一原料。七十年代以来,由于能源危机,石脑油价格上涨,以及钢铁、发电等燃料用量增长和美国进口量增加,石脑油供应市场很不稳定,所以日本发展乙烯生产的石脑油来源受到影响,为使乙烯原料立足于比较稳定可靠和价格低廉的基础上,以保证在国际市场上的竞争力,摆脱对石脑油的依赖,各公司都积极地寻找多种裂解原料,如渣油、沥青和丁烷等,并建立包括重质油裂解及煤的气化等新技术体系。

日本住友公司改变石脑油裂解装置于1977年春采用15%液化石油气作为原料;吴羽、千代田化学公司积极地研究以原油为原料直接裂解生产乙烯、日本石油化学公司采用液化石油气为原料裂解生产乙烯,但这些对石脑油的优势地位在一定时间内不会有显著的影响。到八十年代日本乙烯生产仍然是以石脑油为主要原料。

表 1-3 美国1977—1980年新建乙烯能力及所用原料

投产时间	公 司	能力 (万吨/年)	原 料
1977	阿尔科	59	轻柴油
	阿莫科	45	乙烷及轻柴油
1978	德士古	45	石脑油及轻柴油
	联合碳化物	32	石脑油
1979	道化学	54	石脑油
	菲律浦斯	45	乙烷
1980或80年代	壳牌	68	石脑油及轻柴油
	埃克森	59	石脑油及轻柴油
	英帝国化学工业公司		
	美查姆芬-索尔泰克斯	54	石脑油及轻柴油
	海湾石油	54	轻柴油
	康落柯-孟山都	40	轻柴油
	阿尔科-杜邦	45	轻柴油
	壳牌	68	轻柴油
	阿尔科	54	石脑油

表 1-4 日本1976—1985年乙烯原料构成如下:

	1976	1980	1985
石脑油	100	95	90
其他 (丁烷重质油)	0	5	10

3. 西欧乙烯生产优先考虑石脑油为主要原料, 轻质烷烃、柴油的应用比例增加

西欧没有象美国那样廉价的天然气, 加上对车用汽油需要量比美国少, 所以用于裂解的石脑油原料占90%以上。据1976年统计, 石脑油耗用量将达3600万吨。但是, 西欧石油化学工业发展速度超过炼油工业的2倍以上, 需要方式和增长速度的变化, 对作为乙烯生产原料的石脑油造成严重不足, 预计到1980年石脑油的缺口将达到1350万吨, 1985年将增加到3620万吨, 为了应付石脑油原料供应不足, 西欧乙烯生产的原料已向重质化转换。并且由于西欧根据煤的保护政策, 控制重油作为燃料的消费, 因此粗柴油和减压柴油有剩余, 所以今后西欧生产乙烯的原料, 粗柴油的比重将会增加, 估计到1990年西欧乙烯生产的全部原料中轻柴油将仅占1/3。新建装置多采用石脑油和粗柴油都能使用的裂解炉。

西欧目前也在积极开发和利用北海油田的天然气, 北海油田有可能对西欧石油化工提供相当数量的轻质烷烃。据报导到廿世纪八十年代, 每年从北海油田中获得的轻质烷烃将达到300—1000万吨以上, 乙烷-丙烷冷凝物的数量足以满足200—700万吨乙烯的生产, 而且提供的供应量可以很好地维持到九十年代, 毫无疑问到1985年西欧每年将有100—200万吨乙烯是

采用北海油田的天然气凝析油生产的。但从目前发展趋势看,今后15年内原油或其他非传统原料不会大量用作化工原料。虽然西欧石脑油价格在升高,但还是要优先考虑采用石脑油,将来有可能石脑油、柴油和液化石油气成为最主要的原料,从而出现以石脑油为主要原料,天然气、石脑油、柴油并举的局面。

表 1-5 西欧乙烯生产原料构成如下: (%)

	1976	1980	1985	1990
石脑油	92	80	65	52
粗柴油	6	16	27	36
液化石油气	1	2	4	8
乙烷	1	2	4	4
合计	100	100	100	100

4. 苏联趋向采用石脑油为主要原料

苏联乙烯生产原料,60年代主要依靠炼厂气。由于苏联的炼厂规模小,布局分散,炼厂气产量不大,提供给乙烯生产的原料很少。70年代以后,苏联改变了原料政策,更多地采用石脑油和轻质烷烃作为乙烯生产原料的主要来源,使裂解原料的构成发生了变化。1970年苏联提供给乙烯生产原料的石脑油和液化气的比例分别为39%和38%。由于丁烷和戊烷用作合成橡胶原料丁二烯和异戊二烯,满足苏联国内需要和汽油燃料的需要,所以液化气作裂解原料的数量有所减少。目前苏联趋向于采用石脑油为原料建设乙烯装置,到1985年石脑油在苏联裂解原料构成中将占62%。苏联裂解原料构成如下:

表 1-6 苏联裂解原料构成 (%)

	1965	1968	1969	1970	1975	1980	1985
石脑油	8	19	11	39	54	65	62
液化气	57	40.1	44.4	38	27	20	23
乙烷	2	3.1	2.4	3	9	9	7
石油加工干气	5	7.4	5.3	5	9	9	7
其他宽馏份 煤柴油	28	30.4	28.4	16	10	6	7

二、影响原料选择的因素

原料的选择是决定乙烯生产的经济和决定乙烯生产厂商竞争地位的重要因素之一。生产乙烯的原料问题已成为石油化学工业的关键。目前突出的问题是考虑影响原料选择的各种因素。尽管生产乙烯的原料在理论上可以使用任何馏份的油品,甚至原油。但实际上,国外总是选择其中一种作为生产乙烯的主要原料。由于原料和裂解难易程度不同,乙烯和副产物的收率也不相同,这就不仅要影响到乙烯生产装置的投资和生产成本,而且也会影响石油化学

工业的生产组织管理, 产品生产工艺路线的选择, 以及生产装置稳定生产, 生产能力和投资效果的发挥。可见, 要求原料易得, 价廉稳定供应是发展乙烯生产的首要条件。

一个国家究竟采用哪一种原料, 这取决于该国的资源条件, 石油炼制规模, 加工深度, 油品消费构成, 裂解技术水平, 石油化工产品的需要和原料的相对价格等各种因素。而上述诸因素又是随时间和地点的变化而变化。因此, 选择什么原料, 这是一个十分复杂的问题, 只有从实际出发根据当时当地的需要与可能进行综合分析, 才能做出正确的结论。

(一) 资源条件

资源条件是首先要考虑的问题。

目前, 原料路线基本上有两条, 气态原料路线和液态原料路线, 但是作为乙烯原料, 无论从技术的难易, 投资的大小和收率的高低等方面考虑, 一般说来原料愈轻愈好, 最好是轻质烷烃。

美国有丰富的湿性天然气资源, 富含轻质烷烃, 又有发达的天然气加工工业, 长期以来就是利用从湿性天然气中回收的轻质烷烃作为生产乙烯的原料, 而且至今仍占主导地位。

表 2-1 美国天然气与乙烯原料

年 份	1965	1970	1973	1975
天然气产量 (亿 m^3)	4539	6202	6400	6117
天然气加工量 (亿 m^3)	4347	5807	5746	
① 轻质烷烃产量 (万 m^3)	4098	6355	7103	
乙烯产量 (万吨)	434.2	820.4	1012.7	930.6
② 轻质烷烃在乙烯生产中所占比例%	83	87	80	77

注: ① 轻质烷烃产量以液态计, 包括乙、丙、丁烷

② 轻质烷烃生产的乙烯包括炼厂气, 60年代后期由炼厂气生产的乙烯占15%, 70年代初期约占10%左右

第三世界产油国, 在生产石油过程中, 同时有大量油田伴生气产出, 这些伴生气多为湿气, 通常被放空烧弃, 目前这些国家正在计划使用这部分资源来发展乙烯生产。

北海沿岸国家在开发北海油田气过程中, 可以获得一部分轻质烷烃, 因此这些国家也都在考虑利用它作为乙烯生产的原料。

但是乙烷、丙烷等轻质烷烃与油品不同, 远距离运输比较困难, 因此没有湿性天然气资源的国家很难利用它作为乙烯原料。

石油从四十年代以来, 才成为新的能源和石油化工的主体原料, 一些国家, 如日本虽然本国没有石油资源, 但是由于国际市场上能够获得稳定的石油供应, 因此有可能利用进口的石油实现能源转换, 并用来发展石油化学工业。

至于本国既无油气资源又无法从国际市场上获得稳定的石油供应的国家, 发展“石油化工业”只好去寻求其他的资源, 如南非, 只好用煤来生产“石油化工”产品, 用费-托合成生产烯烃等化学品。

(二) 油品消费结构和能源政策

利用原油中什么馏份作为石油化工原料，主要决定于各国对不同油品的消费结构，炼厂加工深度和原油的性质。

石油的使用可分为三大类，即作燃料，动力和原料。日本主要作燃料，燃料油在油品消费构成中占50%以上；美国主要作动力，其中车用汽油在油品消费构成中就占50%；而欧洲则主要作燃料油和柴油内燃机的动力。

表 2-2 美、日、西欧油品消费构成

单位：%体积

	美 国		日 本		西 欧	
	1968	1975	1968	1975	1968	1975
汽 油	47	42.1	11.7	13.7	14.4	17.9
石脑油			11.4	14.7	5.1	8.1
煤 油(包括航煤)	8	7.3	10.5	11.2	4.2	4.1
柴 油	22	17.9	7.1	7.5	31.1	33.3
重 油(燃料油)	6	15.3	55.9	53	36.1	33.3
其 他	17	17.4	3.4		6.7	3.3
合 计	100	100	100	100	100	100

如表 2-2 所示，石油主要是作为燃料和动力，作为化工原料的比例不大。因此燃料和动力部门对各种油品的需要决定了炼制结构，而提供石油化工原料以往一直处于从属地位，即利用炼油工业的付产作化工原料。

西欧、日本进口的油品主要来自中东，中东原油轻组份较多，石脑油馏份通常占原油的 20% 左右。这种石脑油辛烷值低，不适合作车用汽油，另外对油品的需要又以燃料油和中馏份油（柴油）为主，因此炼制深度较浅，随着燃料结构由煤转向石油，炼制能力的扩大，石脑油曾经是一个有剩余的馏份，这是日本、西欧等国选用石脑油作为乙烯原料的一个主要原因。

近年来，国外对油品的需要结构正在发生变化，主要表现在：

① 由于能源危机，各国积极开发新的能源（如核能）和再度考虑煤的利用。而作为石油的取代能源，近期看来较有希望的是取代石油作为燃料使用的那一部分，因此随着新能源的开发，在油品消费构成中燃料油的需要量将减少。

② 由于环境规制加严，对燃料油中硫含量的要求变高，这样就限制了一些含硫燃料油的使用，而要改用所谓的清洁燃料，如烧石脑油和低硫原油。近年来，日本用于钢铁和发电行业作为燃料使用的石脑油逐年增加，目前已超过石脑油总需要量的 10%。

③ 美国天然气生产停滞不前，供不应求，从而需要生产合成天然气来满足需要。合成天然气的原料主要为石脑油，其结果美国石脑油进口量逐年增加，这是造成国际市场上石脑油供应不稳定的一个重要因素。

④ 由于石油化工的迅速发展，石油化工用油不断增长，在石油化工发达的国家，石油

化工用油已成为油品的一个主要消费部门。西德石油化工用油在消费油品构成中,超过了12%;日本石油化工用油已超过车用汽油的需要,成为仅次于燃料油的第二大消费部门。

油品需要结构的变化,主要是由一个国家的能源政策决定的。类如:开发潜在能源,烧油还是烧煤等都是与能源政策有着直接关系的。因此,对各种油品的消费分配、需要必须综合平衡,统一加以考虑。

为了解决石油化工原料用油不断增加和油品需轻质化的矛盾,国外采取增加炼制深度和利用重质油作为化工原料的办法。在这二个办法中主要是采用前者。

(三) 裂解技术成熟的程度

由于不同原料的裂解性能不同,裂解的难易程度也不尽相同。工业生产上采用的裂解技术,必须满足装置能稳定运转,大型化,能量利用合理等要求,而能够满足上述要求的裂解技术迄今只有管式炉裂解技术。因此,目前国外95%以上的乙烯都是靠管式炉来生产的。但是,管式炉裂解对于原料是有一定限制的,尽管从理论上可以裂解从轻质烷烃到减压柴油的原料,但是裂解重质油的工艺比裂解轻质油困难得多,特别是原料变重后,炉管结焦严重,造成清焦频繁,损失生产能力等问题。因此,目前国外管式炉上使用的裂解原料也仅限于终馏点为370℃的轻柴油,虽然,也有报导,在管式炉上使用减压柴油作为裂解的原料,但是采用这种原料,由于裂解过程的结焦以至不能采用废热锅炉,能量利用欠合理。如采用更重的原料,如渣油,原油则必须采取非管式炉裂解技术,如:高温水蒸气裂解,焦炭热载体裂解和部分燃烧裂解等,这些技术尚处于研究阶段,工业化尚有一段距离。

总之,采用什么裂解技术主要取决于原料的选择,但是技术成熟程度反过来又会对原料的选择起到一定的影响。如:西德在发展石油化工之初为了摆脱石油化工对炼油工业的依赖性考虑使用原油作为生产乙烯的原料,但是由于原油裂解技术不成熟,而改用当时已经成熟的管式炉裂解技术,相应的选用石脑油作为乙烯生产的原料。

(四) 经济性

工业生产总是以取得最大收益为目的的。原料的选择,技术路线的先进与否必须体现在经济效果上。石油化学工业的特点是规模大,投资多,技术新,连续化,产品多,产量大的联合生产,又是化学工业中消耗能量和原料较多的部门。因此,石油化工原料的选择就必须对原料的化学效应,原料的价格结构,投资(包括设备投资,操作费用和公用工程费用)副产物的综合利用程度作综合考虑,而上述的每个因素都与经济效果有着密切的关系。

1. 原料的化学效应

不同的原料具有不同的物理、化学特性。当采用不同的裂解原料制烯烃时,乙烯的收率及产品分布是不相同的。

原料中产生乙烯的潜在能力其唯一的最重要的衡量标准是它的氢含量。氢含量越高,生产乙烯的潜在能力就越大,一般说低沸点物比重质原料将有较高的氢含量,因此潜在着一个较高的乙烯产率。从乙烷到柴油,分子量愈来愈大,氢含量依次降低,乙烯收率愈来愈小。如表2-3。对具有较高氢含量原料来说其主要产品是氢和甲烷,当裂解深度增加后,在裂解炉中产生的 C_5 及更重馏份的氢含量将会减少,并生成沥青,多环芳烃及其他类似物质。当这些较重组分的氢含量低于7—8%时,生成的焦炭和沥青使裂解炉和骤冷器很容易结焦,从而

使设备停止运转。显然，当起始原料含氢较少时就较早的达到此极限。

由于乙烯收率是依照氢含量不同而有所差别的。因此，生产相同数量的乙烯对原料的需要量是不同的。以年产45万吨乙烯装置而言，当采用氢含量20%的乙烷为裂解原料，乙烯收

表 2-3 裂解产物的收率与原料烃分子量和氢含量的关系 (重量%)

产物收率%	原料及性质 乙烷 分子量30 氢含量20.0	丙烷 分子量44 氢含量18.2	石脑油 分子量97 氢含量15.5	粗柴油 分子量200 氢含量13.6	原油 分子量310 氢含量13.2
乙 烯	77.0	43.0	31.4	21.0	22.0
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
废气CH ₄ 、H ₂ 、CO	14.8	30.0	20.4	12.6	13.6

资料来源：烯烃生产分析 兰化公司石油化工厂著

表 2-4 45万吨/年乙烯，不同原料和裂解深度的物料平衡

原 料	乙 烷	丙 烷	正丁/ 异烷	全馏份石脑油		常压 柴油	减压 柴油
				高深度 裂 解	中深度 裂 解		
单程乙烯收率，重量%	48.56%	34.45	30.75	28.70	25.50	23.00	18.00
最后乙烯收率，重量%	77.0	42.00	42.00	32.46	29.40	26.00	20.76
投料量，公吨/年	555210	1071400	1283800	1386300	1530600	1730000	2167630
产品量，吨/年							
氢含量多的气体 (90克分子%)	61000	29800	27070	26850	26720	26100	25540
含甲烷高的气体	5500	283600	273950	221580	196500	182300	174300
乙烯，聚合级	450000	450000	450000	450000	450000	450000	450000
丙烯，聚合级	9090	179700	201770	169800	252250	252250	296600
丙 烷	1300	—	11150	9800	13000	13200	13650
丁二烯	11855	28200	38450	64600	75700	84700	118500
丁烯/丁烷	5010	15400	110030	55400	89400	88230	137500
裂解汽油	10455	79200	145780	325150	381130	321750	411700
苯	5320	29520	65210	97020	95250	86800	82200
甲 苯	940	7800	18950	48510	61200	62300	65100
C ₆ 芳烃	120	1100	5800	29250	36300	42200	54200
其它裂解汽油	4075	40080	55820	60370	188880	130450	210200
裂解燃料油	1000	5500	25600	63120	45900	311400	539840

基准：所有情况，乙烷循环裂解完为止，只有丙烷的情况，丙烷循环裂解完为止。

率达77%左右,裂解原料的需要量仅为55万吨,而采用氢含量为13.6%的重柴油为裂解原料时,乙烯收率仅可达21%,相反投料量要超过210万吨,比前者投资量增加四倍之多。表2-4中示出不同原料裂解的产物分配和投料量,从表2-4中清楚看出,选择轻质原料生产烯烃时,在经济上是合算的。

2. 原料价格结构

乙烯生产是石油化工的龙头。在乙烯生产中,由于大型化、自动化和连续化,生产效率,因而,投资在生产成本中所占比例相对减少,而原料费用的比例增加。一般原料费用在乙烯成本中约占60%以上,见表2-5。因此,原料价格高低对于乙烯成本和价格影响很大。据日本石油学会计算,石脑油价格每吨涨价1380日元,则烯烃成本相应增加:乙烯3.5日元/kg,丙烯2.3日元/kg, C₄ 馏份 1.8日元/kg。而这些一次产品的价格高低又直接影响一系列石油化学品的价格,见表2-6所以原料的选择必须建立在价格低廉的基础上。

表 2-5 乙烯生产成本分析

单位: %

	日 本	西 德	美 国
原 料	石脑油	石脑油	轻柴油
原材料费	78	78	72
其中: 原料费	64	65	56
公用工程辅助材料	14	13	16
固定费	22	22	28
生产成本	100	100	100

表 2-6 石油化工原料和油品价格

	油品种类	原 油	石脑油	汽 油	柴 油	重 油
	年份					
日 本	1970	4747 (100)	7567 (159)	16901 (356)	12838 (270)	
	1976.1	27898	36692	154054	5859	2778
	日元/吨	(100)	(132)	(552)	(210)	(85)
美 国	1975	76.8	102.8	107.3	83.2	66.6
	美元/吨	(100)	(134)	(140)	(108.3)	(86.7)

3. 投资

在烯烃生产中,采用不同的原料建厂的投资差别是很大的。以乙、丙烷为裂解原料的乙烯装置,由于烯烃收率高,几乎无副产品生成。因此,原料消耗、公用工程费用较低,相应投资较少。

重质原料中,硫、环烷烃和芳烃的含量较高,高含量的硫和芳烃对于裂解会产生一定的技术影响。这些技术影响导致炉管严重结焦和腐蚀,若要装置正常运转就必须采取频繁清焦,

进行原料预处理（如：加氢脱硫、加氢处理、加氢裂化等），采用优质管材等措施，无疑使设备费用、操作费用增加。

此外，原料变重，相同生产规模的乙烯装置就要消耗更多的原材料、燃料和稀释蒸汽。见表2-7。据文献报导：一个年产45万吨的乙烯装置的投资，以乙烷的为最低，它的投资相当于石脑油投资的80%，而VGO装置的投资又比石脑油多15—20%。

表 2-7 原料及燃料需要量*45万吨/年乙烯来源：Oil. Ges. J. 1977.11.14.

原 料 类 型	乙 烷	丙 烷	全馏份 石脑油	全馏份 石脑油	AGO	VGO
转化率	60%	92%	中度	高	高	
最终乙烯收率 重量%	78.0	44.6	28.2	31.1	24.6	
烃原料 吨/时	72.7	127.2	201.1	182.3	230.5	
稀释蒸汽 吨/时	25.4	44.5	120.7	109.4	230.5	
燃料** 千卡/时	223	260	35.3		420	
千卡/公斤乙烯	3930	4585	6225		7410	
投资（百万美元）	35	40	43		50	52

注：* 45万吨/年乙烯装置 运转时间：8000小时 裂解生成的乙烷排除

** 裂解炉，气体燃料100%燃烧

在公用工程方面，不同原料裂解，燃料、水、电和蒸汽的消耗量也有差异，除高压蒸汽外，其余水、电和燃料的耗量随着裂解原料变重而增加，如下表2-8所示。很明显可以看出，以乙烷作为裂解原料，水、电与燃料的消耗量最低，减压柴油的最高。有些项目消耗量相差很大，例如减压柴油对电的消耗量比乙烷的高2.3倍。

表 2-8 不同原料的公用工程费用

消 耗 量	乙 烷	丙 烷	正/异 丁烷	石脑油	常 压 柴 油	减 压 柴 油
燃料，百万千卡/小时（净热值）	260	310	330	330	370	440
高压蒸汽，吨/小时	120	80	75	70	75	170
电，千瓦小时	1500	2000	2500	3000	4000	5000
冷却水，米 ³ /小时	31000	31500	32000	32500	34000	41000

基准：45万吨/年乙烯，乙烯循环裂解，最大冷却水消耗（ $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$ ），一年运转8000小时。

4. 付产品的综合利用

烃类裂解付产品的综合利用程度是衡量裂解装置经济合理性的重要条件之一。生产乙烯时的付产品主要有丙烯、丁二烯和芳烃。裂解轻油原料的乙烯收率为20—30%，而付产品则有70—80%，对这些付产物有效地加以利用，可以使乙烯的成本降低1/3或更多。特别是裂解

原料趋向重质化，乙烯的付产品就更多，综合利用也就显得更加重要。用轻油或粗柴油作原料年产乙烯45万吨的工厂产品分配数量如表 2-9 所示。

裂解付产品的综合利用必须对付产品市场、价格及对乙烯成本的影响和综合利用程度作综合考虑，因它们确实对乙烯生产的各个方面产生重要影响，并且对原料的选择也是特别重要的因素。

表 2-9 轻油、粗柴油裂解产品的分配

(万吨)

原 料	轻 油	粗 柴 油
乙 烯	45	45
丙 烯	18	29.7
丁 二 烯	7.65	11.25
丁 烯	4.28	13
异 戊 二 烯	9	2.25
苯	15.75	13
甲 苯	8.45	9

《石油裂解技术》

(1) 付产品市场

乙烯及其付产品用于化工需要的比例见表2-10。表中明显显示出，乙烯需要量比付产品增长更快些，其中只有日本的丙烯除外。

在美国，予期不会由于降低了相对于乙烯的付产需要量而对原料选择产生重大的影响。因此，占优势的乙烷和丙烷为原料生产时仅得到少量付产品。但是，由于目前大部分付产品是由其它来源所得，可以预料，如用较重的原料将会产生大量的付产品。

在其他地方，特别是在日本和西欧，石脑油是一种能供应的最好原料，所生产的付产品在量上足够满足需要，并在某些情况下还略有过剩，由于付产品销路的增长速度比乙烯慢，这将对这些地区如何处理好由于乙烯需要量的增长而产生重大影响。超过本国需要的付产品生产将能进一步促进这些商品在世界主要石油化工地区的周转。

(2) 付产品价格对乙烯成本的影响

表2-11示出年产45万吨乙烯装置用六种不同的原料所得的乙烯产品成本。

从表中可以看出，当减压柴油裂解的付产物作为优质付产使用时，每磅乙烯的总产品价格只有 2.09 美分，但当做为低值的燃料使用时，其价格剧增到 3.85 美分/磅，价格提高了 88.53%。由此可见，付产品价格对成本影响之大。所以选择裂解原料时应重视付产品的综合利用的价值。如：在美国采用轻质烷烃作裂解原料时，乙烯成本因其付产品合理利用程度不同而相差2—3倍。而在欧洲，利用优质付产品的价格后，用石脑油裂解制乙烯成本仅为每吨31美元，比美国用轻质烷烃能生产出更廉价的乙烯。

由于石脑油价格在美国比西欧贵50%，故今日美国市场上用国产石脑油生产乙烯是不能与用轻质烃为原料相竞争的。

表 2-10 乙烯和付产品用于化工需要的比例

国家 \ 年份	1970		1975		1980	
美国	乙烯	100	100	100	100	100
	丙烯	59	53	49	49	49
	丁二烯	22	17	14	14	14
	芳烃	60	53	48	48	48
西欧	乙烯	100	100	100	100	100
	丙烯	48	41	37	37	37
	丁二烯	13	11	9	9	9
	芳烃	69	62	56	56	56
日本	乙烯	100	100	100	100	100
	丙烯	45	46	51	51	51
	丁二烯	12	9	8	8	8
	芳烃	46	45	44	44	44
其他资本主义国家	乙烯	100	100	100	100	100
	丙烯	50	43	39	39	39
	丁二烯	18	13	10	10	10
	芳烃	60	53	46	46	46

表 2-11 不同原料裂解时乙烯的产品成本

原料成本	乙 烷		丙 烷		正 丁 烷		全 沸 程 油		常 压 油		减 压 油	
	(1) 优质 付产	(2) 燃料用 付产	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
美分/磅乙烯												
原料费	1.31	1.31	2.38	2.38	2.49	2.49	3.05	3.05	4.15	4.15	3.21	3.21
操作费	1.06	1.06	1.16	1.16	1.12	1.12	1.52	1.52	2.01	2.01	2.11	2.11
付产品价	0.41	0.18	2.02	0.61	2.43	0.67	3.58	1.98	3.88	2.26	4.33	2.57
产品价	1.96	2.19	1.52	2.93	1.18	2.94	0.99	2.56	2.28	3.9	0.99	2.75
利润	0.78	0.78	0.83	0.83	0.87	0.87	0.91	0.91	1.08	1.08	1.10	1.10
总产品价 (美分/磅乙 烯)	2.74	2.97	2.35	3.76	2.05	3.81	1.9	3.5	3.36	4.98	2.09	3.85

总之,能否选择既可稳定大量供应而又价廉的原料,不仅直接影响石油化工装置的稳定生产,关系到石油化工的发展速度,同时还关系到国家能源消费平衡和其他国民经济部门的能源供应。所以确定石油化工的原料路线必须考虑国家的资源,能源消费平衡,炼厂结构和石油产品的供需,原料的性能和价格以及石油化工技术水平和产品结构等因素进行综合分析。

三、重质原料裂解制烯烃

近年来,为了应付估计到的石脑油,天然气的不足,国外一些石油化学公司除研究有效地利用原油各馏份外,并集中力量进行重质原料作乙烯裂解原料的研究。到目前为止,减压柴油、常压柴油和渣油都已经纳入作为乙烯裂解原料之列。国外以常压柴油原料生产乙烯已证明技术可靠、经济合理,工业上已广泛采用。几年来,先后建立了若干套乙烯装置。见表3-1。

表 3-1 国外主要柴油裂解装置

厂 家	厂 址	规 模 (万吨/年 乙烯)	原 料	投产 日期	技术来源 及设计公司	备注
Monsanto	乔克莱脱,贝荣, (得克萨斯)	45	凝析油 50~440℃	1962	福斯特-惠勒、孟 山都	直接油急 冷无废 热锅炉
夏威夷根化学 (海湾石油子公 司)	瓦伦斯,(魁北 克)	22.7	尼日利亚柴油 比重: 0.876	1969	S.W(USC)	直接油急 冷无废 热锅炉
科尔科/PPG	彭尼拉斯 (波多黎各)	45.5	丙烷、石脑油、 柴油	1970	Kellogg	
壳牌化学	迪尔帕克(美)	45.5	柴油、丙烷	1969	Kellogg	
荷兰国家矿山	格林(荷)	35	石脑油(可用柴 油375℃)	1971	村德/西拉斯	
捷克	布拉迪斯拉发	20	石脑油/柴油	1976	Lummus	
荷兰壳牌化学	莫尔获亚克	45	各种比例柴油 石脑油或柴油	1973	S. W (USC)	
恩·卡尔弗索莱 罗	普韦托利亚诺 (西班牙)	20	石脑油、煤油、 轻柴油	1972	S. W (USC)	
阿尔科	品奈尔维尤(美)	59	石脑油、柴油	1976	Lummus	
埃索化学(埃克 森子公司)	杰罗姆港(法)	20	VGO 375--540℃ S: 3.5%	1967	自创技术	

减压柴油作为乙烯裂解原料,国外亦有工业化装置运转。但是VGO裂解技术在技术、经济上尚存在一些问题,至今未被广泛采用。近年来,为了扩大乙烯原料来源,国外有的公司提出和研究利用炼油二次加工产品作为裂解原料的问题,如VGO加氢裂化,重油催化裂化等。但是,这些方法都还处于实验阶段,尚未在工业上采用。

原油直接做为裂解原料的技术研究在日本和美国相当活跃。这些研究工作,对原油、渣油等非管式炉裂解技术的发展无疑起到一定的推动作用。八十年代,以原油为原料的裂解技术将可能有较大的突破。

化工炼厂是为从原油出发最经济地联合生产油品和石油化工产品的办法。它以最少的原油做原料,最大限度地生产乙烯和其他石油化工产品,是解决裂解原料问题的必要途径。本文拟围绕着重质油作裂解原料的问题简述目前状况。

(一) 减压柴油直接裂解

烯烃生产者希望尽量使用价廉而丰富的烃原料。在湿性天然气产量较多的地区,由于要控制露点,乙烷、丙烷被部分分作出作裂解原料,其他地区则用石脑油。多年来,廉价的石脑油在欧洲和日本被大量利用作为乙烯生产的原料。七十年代以来,情况发生了变化,国外由于石油和天然气资源的变化及化工生产国家生产和需要的发展,传统的裂解原料(轻质烃和石脑油)发生严重短缺,供应很不稳定,价格急剧上涨,迫使国外石油化工生产国不得不寻求扩大裂解原料来源,对乙烯原料作新的经济和技术的考查,总的趋势是尽量采用比石脑油便宜易得的低值油品作为裂解原料。减压柴油因其来源广、价格低(每吨较石脑油便宜35—40美元),逐渐引起一些国家的重视。1967年美国埃克森化学公司的子公司埃索化学公司在法国耶鲁姆港建成以减压柴油为裂解原料的年产25万吨的乙烯装置,并正常运转后,更引起了这些国家的兴趣,在裂解技术上各有特长的鲁姆斯、斯通-韦勃斯特、凯洛格、西拉斯、国际动力学等公司都对减压柴油作为裂解原料的技术进行了研究工作。英国三化顾问公司对减压柴油裂解还进行了技术、经济的分析。减压柴油裂解已成为当前国外较为重视的一个发展方向。

1. 减压柴油(VGO)的性质

减压柴油是燃料油的一部分。在石油馏份中减压柴油约占30%左右。国外减压柴油的概念通常是指370—500℃的石油馏份。减压柴油的性质见表3-2。表3-2对减压柴油和石脑油的性质进行了比较。从表3-2中看出减压柴油的硫含量较高,通常在2%以上,它大约是常压柴油硫含量的3倍,石脑油硫含量的30倍。不同地区馏份油中的硫含量也不相同,见表3-3。由表3-3中可见,国外柴油馏份中硫含量除少数地区,如:阿尔及利亚,尼及利亚外,主要产地柴油馏份的含硫量一般都比较低。

对于一种特定原油,通常从原油中蒸出的馏份油中的芳烃含量随馏份油增重而增加。国外一般全馏份石脑油中芳烃含量<10%,轻柴油>20%,减压柴油则高达40%以上。不同产地的柴油馏份的芳烃含量也不相同如表3-4。

2. 减压柴油直接裂解技术中的问题

由于减压柴油中的硫含量和芳烃含量较高,给裂解带来一系列的技术问题。较高的硫含量对裂解炉炉管会发生严重腐蚀,因此要求较高级的炉管材质;裂解气含硫高时,压缩机转于叶片应力应减小,因此旋转速度要降低,单级压缩比也随之降低,压缩机投资增加;当硫含量>0.5%时脱硫采用碱洗亦不经济,要增设再生装置,需要增加总投资的2%。因此减压柴油的硫含量要控制在0.25~0.5%,裂解前必须进行脱硫处理。

在采用减压柴油作裂解原料时,由于芳烃含量较高,在裂解过程中产生大量稠环芳烃物质,意味着产生焦油和焦炭,会使裂解炉炉管结焦加快,造成裂解炉管和急冷锅炉内结焦严