

基本有机合成译丛

第三輯

基本有机合成译丛編译組編

上海市科学技术編譯館

81.12083
538
3-1

基本有机合成译丛

第三輯

基本有机合成译丛編译組編

(本輯由上海石油化学研究所張式主編)

3/5-17/21

上海市科学技术編译館

目 录

裂解技术

砂沸騰床裂解法制烯烴的研究及其在工业上的应用	1
裂解法制取乙烯的一般介紹	17

分离提純

裂解气分离中的脫甲烷操作	27
乙烷乙稀餾份选择加氫脫乙炔用的催化剂的进展	36

芳烴制取

Arosolvan 液-液萃取法回收純芳香烴	45
苯精制的新工艺	53

烯烴利用

合成乙醇的生产	60
---------------	----

砂沸騰床裂解法制烯烴的研究及其在工业上的应用

近年来,随着石油化学工业的迅速和普遍发展,烯烴的生产已經提到一个重要位置。原料的价廉与否,对石油化学工业的发展,起着重大影响。

在生产烯烴的裂解技术中,以石脑油和气态烴等石油餾份为原料的管式炉 (Stone-Webster 式) 和过热蒸汽炉 (Kellogg 式) 裂解法,是目前各国应用較广、技术最成熟的方法。

若干资本主义国家的乙烯生产規模,如表 1 所示。

近十年中,为扩大乙烯原料来源,发展了以固体

热载体裂解原油生产烯烴的新方法,并且获得了成功。以固体为热载体的裂解方法主要有三个:

- (1) Lurgi-Ruhrgas 砂沸騰床裂解法;
- (2) Badische 焦炭沸騰床裂解法;
- (3) Hoechst 焦炭移动床裂解法。

其中,西德首先研究成功了 Lurgi-Ruhrgas 砂沸騰床裂解原油制烯烴方法,并在烯烴生产工业中得到很快发展。

本文就西德和日本的砂沸騰床裂解法制烯烴的工艺研究过程及工业生产情况作一介紹。

表 1 若干资本主义国家的乙烯生产規模

国	家	乙 烯 生 产 規 模* (千 吨/年)		
		1955 年	1961 年	1965 年
英	国	115	400	580
日	本	—	80	1380**
西	德	50	354	710
法	国	16	140	335
意	大 利	20	160	356
美	国	1300	2700	4180

* 根据 Chem. Age No. 2270, p. 85 (1963)。

** 系未經核准的计划数。1962 年实际建設能力为 512000 吨。

I. 砂沸騰床裂解法制烯烴的工艺研究和工业装置

西德的 Lurgi-Ruhrgas 砂沸騰床裂解法

一、概 况

1950 年,西德魯奇-魯尔瓦斯公司首先开始探索以砂为固体热载体的沸騰床裂解技术,并取得較好的試驗結果。1955 年,拜耳公司根据魯奇-魯尔

瓦斯公司的砂沸騰床裂解原油試驗成果,进一步加以研究,进行了扩大試驗(規模为原料处理量每小时 1 吨),并于 1956 年与几个公司合作在多尔馬根建立了裂解規模为原油 8.5 吨/时或汽油 (沸程为 40~160°C) 7~8 吨/时 (乙烯生产能力为 1.5 万吨/年) 的砂沸騰床裂解装置。由于市場原料价格变动,后来拜耳公司和汉堡石油公司联合改用輕汽油为裂解原料,并在 1958 年第三季度投入生产。多尔馬根砂沸騰床裂解装置在运轉一年零八个月后,該公司

对裂解装置进行了观察和检查。发现除了局部器壁衬里磨损较严重之外,总的情况是良好的。

1960年,西德劳埃那公司建立了两个以石脑油为裂解原料,乙烯生产能力各为2万吨/年的砂沸腾床裂解工厂。最近,西德正在新建的最大的砂沸腾床裂解工厂,以石脑油为裂解原料的乙烯生产能力平均为4.5万吨/年。

此外,日本在1961年拟建以石脑油为裂解原料的Lurgi-Ruhrgas砂沸腾床裂解工厂。英商也有在阿根廷兴建Lurgi-Ruhrgas砂沸腾床裂解工厂的打算。

二、Lurgi-Ruhrgas 砂沸腾床裂解装置工艺流程

1. 已工业化的工艺流程^[3]

砂沸腾床裂解装置(图1)的主要部分是由砂循环系统构成,包括:反应器1、砂气升管2、贮砂器3以及连接反应器上下的导管。砂裂解采用0.4~1.2毫米的石英砂作为循环用的固体热载体,以便供给裂解所必需的热量。预热后砂子由贮砂器3经调节阀均匀地流入反应器上端,并进入沸腾层而缓慢向下移动,同时将热量传递给碳氢化合物和水蒸汽。

砂子离开反应器时的温度比进入时降低100°C左右。自反应器底部下降的砂子,经过腿封后,由调节阀控制一定流量的砂子进入气升管底部,并与含有氧的热燃烧气相遇。在砂子加热、提升的同时,烧除了附在砂表面的积炭。燃烧气是由气升管底部燃烧室产生的。由燃烧气体所提升的砂子,通过重力效应和气升速度的控制,使之从燃烧气中分离并沉积在贮砂器底部,重新经过导管和调节阀而流入反应器。一般,燃烧气与砂子温度差不多,平均在850~900°C左右。提升砂之后的燃烧气,先在旋风分离器4中除去砂粉,随后进入空气预热器5,将砂子气升管中的输送空气预热至500°C左右。从空气预热器5出来的燃烧气经过废热锅炉6,将蒸汽过热至450~500°C,以用在与原料混和后进入反应器。如此,燃烧气在冷却到250°C后,进入多级旋风分离器7,除去细尘后,从顶部排空。

裂解用碳氢化合物先在原料蒸发器8中加热到350~400°C,并与经过水蒸汽预热器9后达到400°C的过热蒸汽均匀混和进入反应器1底部,物料在沸腾砂中瞬时被加热到裂解温度。根据裂解原料及产品要求不同,裂解温度可在720~850°C之间变更。为获得烯烃的优良收率,裂解的接触时

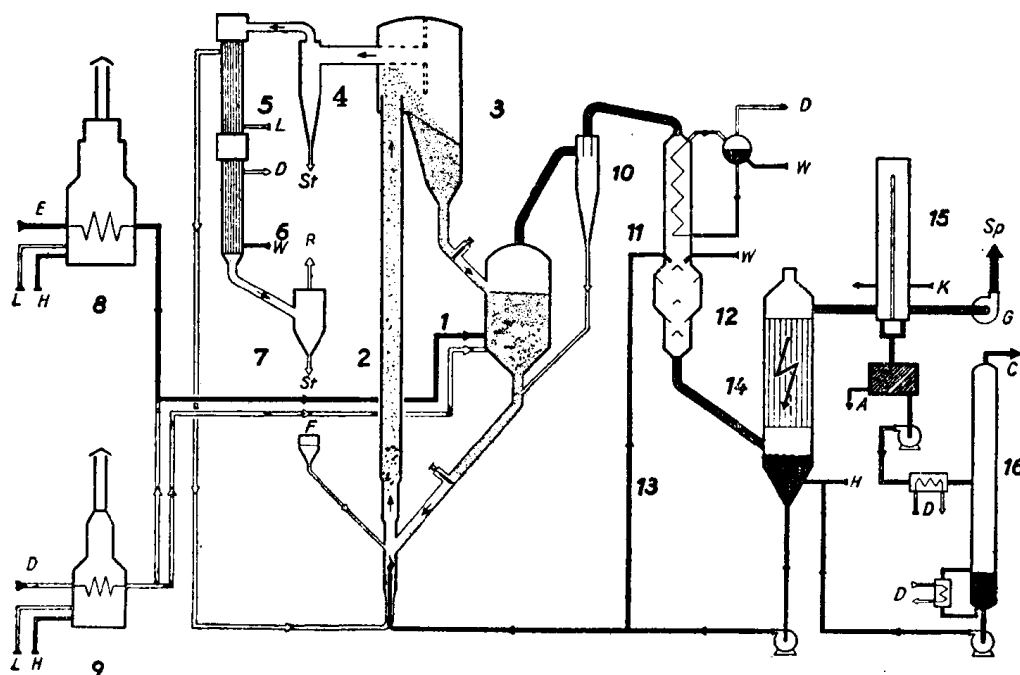


图1 Lurgi-Ruhrgas 砂沸腾床裂解装置流程图^[3]

- 1—反应器; 2—砂气升管; 3—贮砂器; 4、10—旋风分离器; 5—空气预热器; 6、11—废热锅炉;
7—多级旋风分离器; 8—原料蒸发器; 9—水蒸汽预热器; 12—喷淋冷却器; 13—油洗滌器;
14—静电除尘和油雾分离器; 15—列管冷却器; 16—油蒸馏塔
A—废水; C—裂化油; D—蒸汽; E—原油; F—新砂; G—鼓风机; H—热油; K—冷水;
L—空气; R—烟道气; Sp—裂解气; St—砂粉; W—水

間以控制在 0.3~0.5 秒为宜。

自反应器顶部出来的裂解气, 先进入旋风分离器 10, 除去裂解气中夹带出来的砂粉后, 再进入廢热鍋炉 11。在此, 裂解气被冷却到 400°C, 并发生蒸汽, 随后进入喷淋冷却器 12, 冷却至 150°C。裂解气在經油洗滌器 13 和靜电除尘和油雾分离器 14 后, 再經過列管冷却器 15, 并經過洗滌, 最后由鼓风机送入气体分离装置。冷却器底部的中油和輕油混合物, 經分离出廢水后, 由液泵打入油蒸馏塔 16。

裂解气的分离, 应用了 Linde 深冷法。

为进一步利用裂解气的廢热和提高裂解气中烯烃的含量, 魯奇-魯尔瓦斯公司对上述工艺流程作了改进。在新建砂沸騰床裂解装置中, 将应用两个油循环系统来冷却和洗滌裂解气, 并在反应器上部添置以汽油蒸汽淬冷裂解气的装置。

2. 新設計的工艺流程

西德新設計的带有两个油循环系统和以汽油蒸汽淬冷裂解气的砂沸騰床裂解流程, 如图 2 所示^[1~2]。

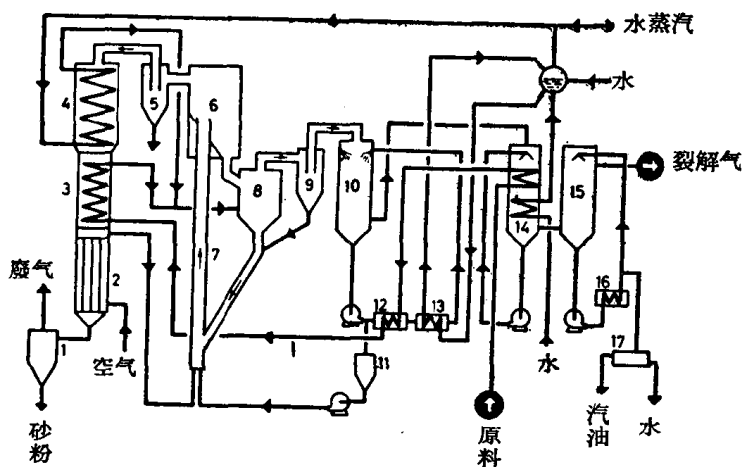


图 2 砂沸騰床裂解新工艺流程图^[2]

1—多級旋风分离器; 2—空气預热器; 3—原料过热器; 4—水蒸汽过热器; 5、9—旋风分离器; 6—貯砂器; 7—砂气升管; 8—反应器; 10—洗滌冷却器 I; 11—重油儲槽; 12—原料蒸发器; 13—廢热鍋炉; 14—洗滌冷却器 II; 15—洗滌冷却器 III; 16—循环冷却器; 17—油水分离器

正在新建中的最大砂沸騰床裂解装置, 以汽油为裂解原料, 乙烯的年产規模为 4.5 万吨。該設備有可能超过原来生产規模的 1/3 負荷, 即乙烯年产規模可达 6.0 万吨。

在这个装置中, 气升系統包括两根平行的气升管, 并与上端貯砂器相連。砂的循环量每小时为 500 吨。

新工艺流程概要如下:

裂解气的冷却和洗滌 在多尔馬根砂裂解流程的廢热鍋炉 11 中(见图 1), 用裂解气的热量来預热蒸汽是令人滿意的。管壁的沉积物在用 4~6 毫米的铁球敲击下能保持管壁的清沽, 也不必使用机械方法除去沉积物。在应用汽油裂解时, 廢热鍋炉出口的裂解气温度不应低于 350°C, 沒有粘状瀝青沉积于管壁。

但是使用重油或原油在高温裂解时, 发现有高沸点瀝青质和粘状瀝青沉积于管壁, 因而对廢热的回收是不利的。因此, 新設計工艺流程对裂解气的冷却和廢热回收系統进行了改革, 即应用了两个油循环装置。

在洗滌冷却器 I 中(见图 2)裂解气、游离砂粉、炭以及冷凝的碳氢化合物均被油类洗滌和冷却。油的来源可从裂解产品中回收或外界供应。洗滌和冷却用的油类被加热到 250~300°C 之后, 进入原料蒸发器 12 和廢热鍋炉 13, 以汽化原料和預热蒸汽。在洗滌冷却器 II 中, 用中等沸点的洗滌油作循环, 它能促使裂解气和洗滌冷却器中管束起很好热交换

作用。在洗滌器管束中, 裂解用原料和水均被預热。如此, 裂解气温度被冷却到 120°C 左右, 随后用水冷却之。在最后的洗滌冷却器 III 中, 循环的油类将裂解气中所有杂质吸收, 同时将裂解气中所含的汽油和水份在洗滌冷却器中冷凝下来。在此过程中, 并不受乳浊状瀝青或聚合物的干扰。

在洗滌冷却器 I 和 II 中的油类, 均可从裂解气中冷凝、回收并加以利用。在洗滌冷却器 I 中回收的油类, 主要用作砂气升管 7 的燃料。从洗滌冷却器 II 中回收的中等沸点油类中, 包含沸点在 200°C 以下的碳氢化合物。过剩的油类送入解析塔, 塔頂的蒸汽进入洗滌冷却器 III, 塔底产品进入第一个油循环系統。由于进入解析塔

油类已达到需要温度, 不需再另外加热, 因此在解析时只需要一个塔就可以了。

从裂解气中回收的热量, 可以使原料預热和汽化。从热砂中分离出的廢气, 在經過原料过热器 3 中管束时, 同样能将裂解原料預热到 300~400°C。因此可省去原料在加热管中加热的装置。

用汽油蒸汽淬冷裂解气 在反应器沸騰床中进行裂解反应, 虽然接触時間仅 0.3~0.5 秒, 但裂解

气从反应器顶部出来,必定先經旋风分离器,除去砂粉。在此过程中,裂解气在高温中势必保持数秒之久,直到进入廢热鍋炉和洗滌冷却器,裂解气才得到冷却。在保持高温过程中,必定伴随发生二次反应。虽然反应会有利于芳香烴的生成,但是部分烯烴($C_2 \sim C_4$)却被轉化,并生成甲烷、乙烷、重油和炭。

为了避免二次反应的产生,必須尽可能当剛发生裂解反应后,立即在沸騰层上部將裂解气淬冷。

采用汽油蒸汽淬冷裂解气,是一个相当有效的方法。因为汽油在适当的条件下,可以参加裂解反应。这样,还可以代替用液体汽油淬冷裂解气,以防止过度冷却和生成干扰裂解反应的焦炭。試驗表明,只要將沸騰层顶部裂解气温度淬冷到低于反应器温度的 $50 \sim 100^\circ\text{C}$,基本上就可避免二次反应的产生。

用汽油蒸汽淬冷裂解气的装置如图3所示。

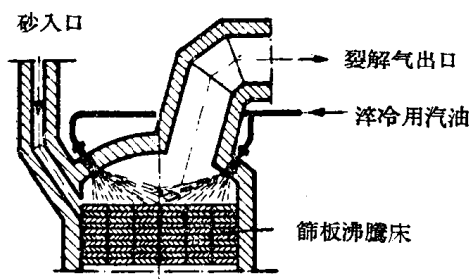


图3 砂沸騰床反应器顶部的淬冷装置^[2]

图中表明,淬冷用汽油蒸汽可以通过很多細孔吹入沸騰层上部的裂解气中。由于筛板使沸騰层保持很稳定的砂沸騰,不会有砂騰涌現象产生。因此,

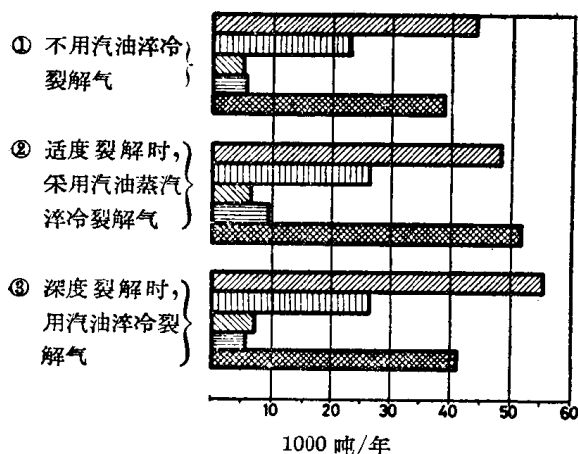


图4 在不同裂解条件下淬冷装置对烯烴收率的影响^[2]

乙烴; 丙烴; 丁二烴;
丁烴; 裂化汽油

汽油蒸汽可以紧靠着沸騰层上部噴入。从而,裂解气温度被降低 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 。噴入的汽油蒸汽,可以加热到一个很适宜的裂解温度,并有利于生成丙烯、丁烯和含有少量芳香烴的裂化汽油。

由于控制了二次反应,烯烴收率可增加 $5 \sim 10\%$;而淬冷的汽油蒸汽在参加裂解反应时,又能获得 $4 \sim 8\%$ 的烯烴。因此,应用淬冷装置,总烯烴收率可提高 $10 \sim 18\%$,而且无需增加砂的循环和外加的热量。

用汽油蒸汽淬冷,投資少,經濟效果很大,而且在增加 C_3 和 C_4 烯烴的同时,又能获得裂化汽油。現将在不同裂解条件下,使用和不使用汽油蒸汽淬冷装置的裂解烯烴生成量,比較于图4。

三、Lurgi-Ruhrgas 砂沸騰床裂解装置工艺特点^[2,3]

1. 反应器

Lurgi-Ruhrgas 砂沸騰床裂解装置的設備高度为30米。反应器中沸騰床高度与反应器內壁直徑比例为2:1(一般为1:1),操作时沸騰层高度为1米。碳氢化合物与过热蒸汽通过沸騰层的停留时间在 $0.3 \sim 0.5$ 秒之間。在此瞬間,原料从 400°C 迅速被加热到 $750 \sim 800^\circ\text{C}$,并发生裂解反应。原料的加入和裂解反应必須保持在整个沸騰层断面均匀进行,方可获得較佳的烯烴收率。自貯砂器流入反应器的热砂,采用了四个简单的加砂器,以保証热砂和沸騰的砂层迅速、均匀混和。在反应器中,有一个使汽化的物料和过热蒸汽均匀分布的系統,以保証原料和过热蒸汽均匀混和。

在反应器設備中,筛板分布是一个关键。如果使用比較粗的砂粒作热载体,当原料在反应器中流速为 $1.5 \sim 2.0$ 米/秒的条件下,欲保持沸騰床的密相沸騰,是很困难的。根据拜耳公司在累弗尔庫會的試驗装置表明,要获得在加入原料后的稳定的相密沸騰层是很困难的。由于砂冲击和碰撞,形成了一种砂噴泉(Sandfontänen)和产生大气泡現象,因而將砂粒吹出沸騰层。拜耳公司在沸騰床中添加了筛板之后,上述不良現象已被克服,并在工业上得到很好应用。

在多尔馬根砂沸騰床裂解工厂中,反应器沸騰床中装置了一种用合金鑄鉄制成的制動筛板(Bremsschikanen)作填充,其形状呈一种精巧的几何排列(图5)。反应器內筛板,每組分4层,可以填满反应室的 $5 \sim 10\%$,并能根据需要增加,增加范围相当

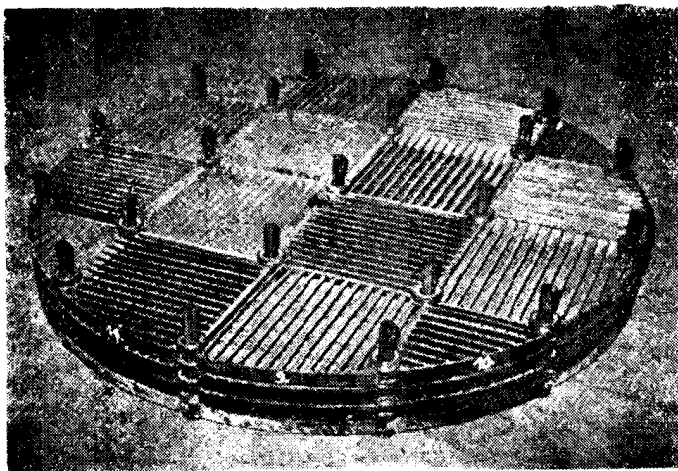


图5 反应器内部沸腾床筛板结构^[3]

于静止层床的40~50%左右^[3]。

筛板的作用,在于使沸腾层砂粒均匀沸腾,即使在原料气速较高的情况下,也能保持在密度很均匀的状态下操作,并能严格控制沸腾床的反应温度。即使在经过较长时期的操作,沸腾层断面上温差保持在5~15°C的范围内。

筛板的应用,也形成了沸腾床上端和下部有一些温差。在下部形成一个预裂区,在上端为裂解的最高温度区。由于筛板的影响,可使循环砂的上下温度差距提高到120~150°C,因而循环砂的需要量为原料重量的20倍。

此外,筛板的应用,能防止沸腾层中砂粒的回混。同时,裂解所生成的积炭,对筛板层的砂沸腾现象没有干扰作用,即使经过长时间运转后,也不必将反应器中沉积的炭粉除去。

由于合金铸铁的筛板的强度较高,而且耐温,砂子对筛板在高温时的机械冲击力很小,因而筛板使用的寿命很长。

多尔马根砂沸腾床裂解装置,在运转4年后的检查中,将沸腾床中上下筛板位置进行了对调,这样可保持砂沸腾时的平衡作用,而筛板仍能继续使用。估计到调换新的筛板,至少可再用4年。

2. 砂气升设备

砂气升设备目的在于使砂提升、加热和烧除砂表面积炭。气升需要的燃烧气,是由气升管底部燃烧室产生。由气升管顶部排出的废气、预热至450~500°C的热空气和燃料油在燃烧室中燃烧。由此产生的燃烧气,温度可达2000°C。由于烧除积炭时产生热量和气升系统中良好的热交换因素,因而热量得到有效利用。工业上使用燃烧气温度如能保

持在900°C左右,即可达到贮砂器需要的温度。砂气升管高度一般在30米左右,气升管对径通常以15米/秒的燃烧气空速来决定。气升管底部燃烧室容积,如以10万千卡/标准米³·小时计算,已能保证热量供应,并可避免气升管砂表面积炭烧除不完全现象。在气升过程中所烧除的炭量占裂解生成总炭量的90%,其余被裂解气带出,并在分离时被清除。

在Lurgi-Ruhrgas砂沸腾床裂解装置试验室的第一种气升设备试验中,在气升管下部有一个放大室,室内有一个呈沸腾状的砂床,砂子在稀相的沸腾状态下被吹送至接连气升管的向上部分。由于在操

作时,室内沸腾面的脉动很剧烈,造成气升系统很大磨损(包括管内和砂磨损)。根据拜耳公司的小型 and 模型试验,在气升管下部的放大室下段有一个收缩段。这样,促使气升管的主要部分(上升段)尽可能选择最小气升速度,以保持砂子在稀相状态下的均匀气升,不致于产生阻塞管道和脉动剧烈的现象。在气升管下部的气体速度必须比气升管主要部分的速度高得多。因为下部的砂子必须加速,这种下面收缩的装置,有利于砂的提升。在气升管内,砂子在气升后的几米之内,就完成热交换。燃烧用的是热油,必须使用特殊喷嘴,使热油呈雾状喷入。拜耳公司试验证明,热油喷嘴与进入砂的距离对减少砂磨损有很大作用。在气升管顶端与贮砂器交接处尚有一个筛粉室,小于0.3毫米的砂子被筛出,随燃烧气带出。这样便于保持反应器沸腾层的均匀厚度。

气升砂子需要消耗的电力并不高,一般只消耗中等数量电能。

贮砂器中砂面位置的测定采用了同位素钴⁶⁰。

3. 磨损情况及对砂子要求

反应器和循环系统的内壁,均衬有保护层(与流动床催化裂解装置相仿)。一般,以耐火材料(包括耐火砖、耐火泥、金刚砂和矿渣棉等)作衬里和保温层。

最初,砂循环系统的磨损较大,砂气升管磨损现象很显著,特别是砂磨损比预料的大10倍左右。

经过拜耳公司的研究,并在多尔马根砂沸腾床裂解装置中改进,在运转12000小时后的检查报道,砂裂解工厂的磨损问题已获得较好的解决。

原来,在砂沸腾床裂解装置中,有部分地方的磨损情况比较严重。例如在气升管与贮砂器交接一

段,是整个裂解装置磨损最强烈的部分。当采用金刚砂砖块作衬里后,經运转检查报道,衬里磨损仅20毫米左右。因而,多尔馬根装置运转4年,气升管才换过一次。如果气升管用耐火的石子衬里預計可以保持6~8年。反应器内壁、加料管以及砂循环系統的其他附件的衬里,磨损现象微小,可以长期使用。在砂沸騰床裂解装置内壁,根据各部位需要,还应用了膨脹系数不同的衬里材料,对减少设备磨损,起了良好作用。

此外,砂子强度对裂解装置和裂解效果有显著影响。多尔馬根砂沸騰床裂解装置采用0.4~1.2毫米范围的石英砂为热载体,每小时运转量180吨,砂子磨损每小时300公斤,占运转总量的0.17%左右,占裂解原料重量的3~4%。

砂的磨损主要有两个原因:

(1) 砂粒被周期地加热和冷却所引起的热变化。石英砂在570°C时是它的比重变化的轉折点(β/α 型石英),造成了砂粒的多孔性,接着受到机械作用力的影响,多孔砂粒易被磨碎。

(2) 砂与砂之間、砂与器壁之間的摩擦,造成砂磨损。

虽然石英砂价格便宜,經濟上所受影响不大,但是选择高强度砂粒,对砂裂解装置仍有其很大作用。一般认为,砂粒的要求必須符合下列条件:

1) 具有高度抗热性; 2) 耐热裂、耐化学稳定性; 3) 耐热冲击性; 4) 具有高导热系数; 5) 耐磨; 6) 高比热和高比重; 7) 球状小顆粒; 8) 砂来源方便,且价格便宜。

在砂沸騰床裂解装置中,热量消耗比較經濟,对反应系統廢热作了充分利用。此外,在砂裂解装置之后,尚有必不可缺的附属设备。这些设备与砂裂解装置构成了一个完整单元: 1) 气体分离和提纯; 2) 中油餾份的蒸餾; 3) 油类的加氢精制; 4) 廢气中甲烷、氢經催化裂解制合成气; 5) 廢水的生物淨化。

四、Lurgi-Ruhrgas 砂沸騰床裂

解装置裂解結果^[3,6-8]

1. 适用原料范围較广

砂沸騰床裂解装置的最大特点在于适用的原料范围較广。乙烷、丙烷、輕汽油、灯油、重油和原油均可作为裂解原料,特别是适用以原油为裂解原料,是砂裂解的主要特色。

一般,直鏈烷烴在裂解时,所获得烯烴收率較高;含有側鏈烷烴和环烷烴,在裂解时,烯烴收率較

低,即使在含有相同碳原子数的情况下,裂解所得烯烴的收率也只是直鏈烷烴收率的50~70%。

用不同原料进行砂沸騰床裂解的試驗数据(已为工业生产証实)如下^[6]:

以科威特輕汽油(沸程40~100°C)和中东輕汽油为裂解原料。图6表明,裂解在温度825°C时,烯烴重量收率平均在60%左右。其中乙烯收率占輕汽油重量的40%以上,丙烯占19~20%。在一定温度范围内,乙烯收率随裂解温度上升而增加,丙烯和丁烯收率随着裂解温度上升而降低。如要获得較好的总烯烴收率,則应保持丙烯/乙烯的克分子比例在0.8~0.3之間为宜。科威特輕汽油在裂解时,温度上升对总烯烴收率影响不显著。中东輕汽油,当裂解温度超过825°C时,总烯烴收率显著下降。科威特輕汽油在裂解时,还能获得較多 C_4 烯烴。

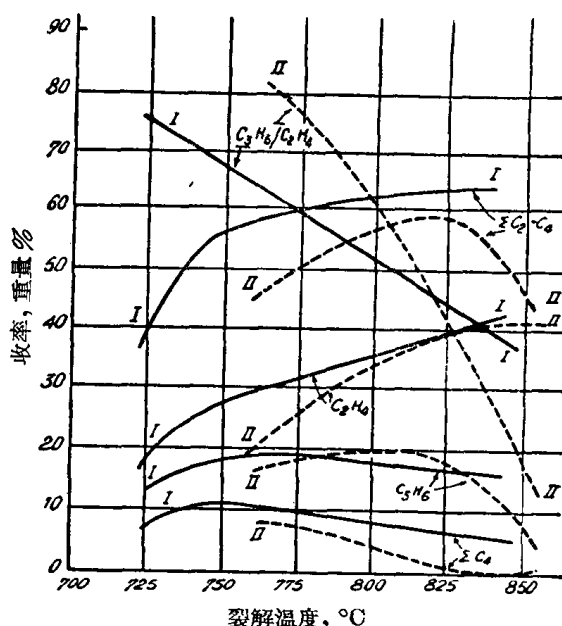


图6 輕汽油裂解制烯烴的收率^[6]

—— 科威特輕汽油 0.664

----- 中东輕汽油 0.649

以直餾輕汽油为裂解原料。图7表明,当用50~170°C直餾輕汽油为裂解原料时,在裂解温度为810°C条件下,烯烴重量收率一般仍能保持在60%左右。其中,科威特直餾輕汽油烯烴收率較高。在裂解温度810°C时,乙烯收率为原料重量的35%,丙烯为16%。如果要获得較好的总烯烴收率,則应控制丙烯/乙烯的克分子比例在0.8~0.2之間为宜。

以原油为裂解原料。图8表明,原油裂解制取烯烴时,裂解温度較低。在所有生产烯烴的原料中,

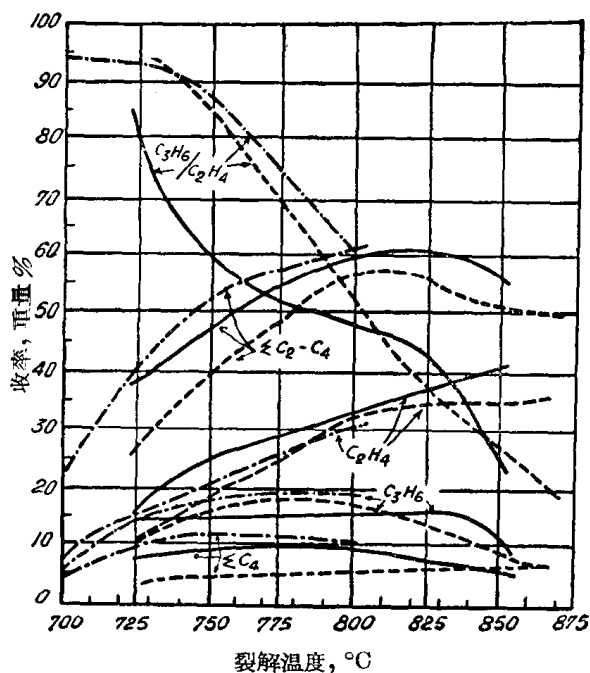


图7 直馏轻汽油裂解烯烃的收率^[6]

- 科威特汽油 0.701(51~156°C)
- - - 中东汽油 0.676(39~150°C)
- · - 中东汽油 0.699(56~170°C)

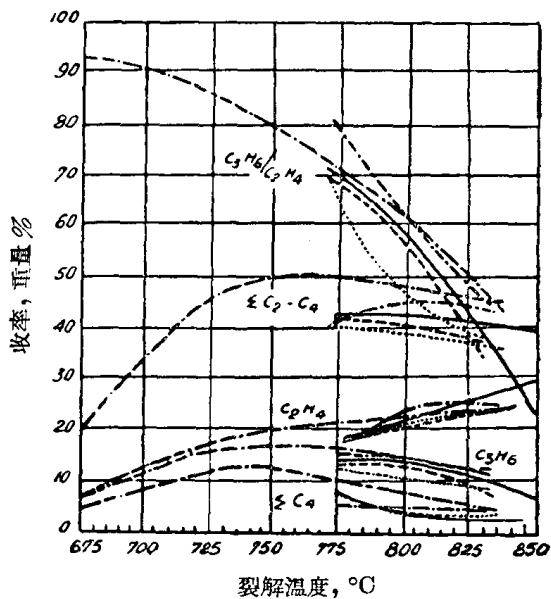


图8 原油裂解制烯烃的收率^[6]

- 科威特原油 0.865
- - - 伊朗原油 0.850
- 土伊马兹原油 0.856
- · - 埃姆斯原油 0.903
- · - 瓦斯油 0.843

原油的裂解温度最低。对原油重量计算，总烯烃收率可维持在40~44%左右。其中，乙烯重量收率占23~26%，丙烯16%。如要获得较好的总烯烃收率，

则应控制丙烯/乙烯的克分子比例在0.8~0.3之间为宜。

以乙烷为裂解原料 图9表明，乙烷裂解温度比较高。碳原子越少的碳氢化合物裂解温度越高。乙烷裂解时，乙烯收率在相当范围内随裂解温度上升而增加，当裂解温度为850°C时，乙烯单程重量收率可达56.6%，对裂解的乙烷计算时，则其收率在很大范围内将超过80%（重量）以上。

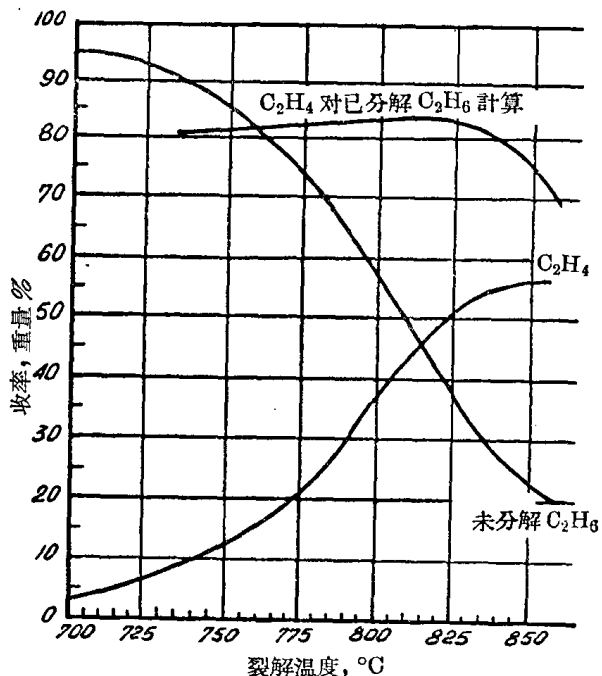


图9 乙烷裂解制烯烃的收率^[6]

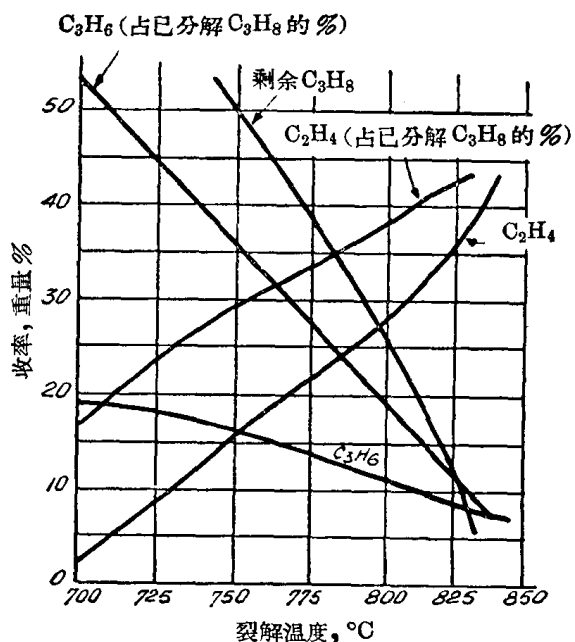


图10 丙烷裂解制烯烃的收率^[6]

以丙烷为裂解原料 图 10 表明, 丙烷裂解时, 乙烯单程收率为丙烷的 40%, 丙烯为 29%。折算成分解的丙烷, 则丙烯收率为 50%, 乙烯为 42%。

表 2 以汽油为原料的裂解试验数据^[3]

实验室数据		扩大試驗数据
原 料		
比重 d_{20}^{20}	0.733	
沸程(°C)	47~194	
烷烴(体积 %)	61.1	
环烷烴(体积 %)	28.4	
芳香烴(体积 %)	9.4	
烯烴(体积 %)	1.1	
操 作 条 件		
原料量(公斤/小时)	0.6	750
裂解平均温度(°C)	750	737
反应水蒸汽(原料的重量%)	103	99
收率(原料的重量 %)		
乙 烯	26.4	25.6
丙 烯	15.0	15.1
C ₄ 烯烴与丁二烯	10.0	9.0
C ₂ ~C ₄ 总烯烴	51.4	49.7
C ₄ 烯烴以外其他气体	16.9	17.2

以汽油为原料的裂解试验数据, 列于表 2。

多尔马根工厂汽油砂沸騰床裂解数据, 列于表 3。

2. 温度可变范围较广

砂沸騰床裂解装置的裂解温度可变范围较广。可以根据不同原料调整裂解温度。例如, 将不同原料进行砂裂解, 当通过变换裂解温度后, 即能获得大致相同的裂解气组份:

原 料	裂解温度 (°C)	乙烯/丙烯 (重量比)
輕 汽 油	760	1:0.60
汽 油	750	1:0.60
原 油	730	1:0.64

由此可见, 大致相同的裂解气组份, 对于气体分离和稳定操作都是有利的因素。

3. 能获得不同组成裂解产品

用同一种原料, 在不同条件下进行裂解, 能获得不同组成裂解产品 (表 4), 而同一种原料在不同裂解温度下对裂解产品组成的影响更为显著 (表 5)。

表 3 多尔马根工厂汽油砂沸騰床裂解数据^[3]

	1	2	3	4	5	6
原 料						
比 重 d_{20}^{20}	0.702	0.701	0.691	0.689	0.697	0.708
沸 程 (°C)	41~162	43~165	36~151	36~153	44~165	44~162
烷 烃(体积 %)	73~86					
环烷烃(体积 %)	10~20					
芳香烃(体积 %)	4~5					
烯 烃(体积 %)	0~0.2					
操 作 条 件						
原料量(吨/小时)	8.3	8.1	8.4	7.9	7.6	7.6
裂解平均温度(°C)	719	720	721	735	747	770
反应水蒸汽(原料的重量 %)	39	46	41	45	47	66
收 率 (原料的重量 %)						
乙 烯	16.2	18.6	21.0	24.7	25.1	28.4
丙 烯	14.8	15.2	14.9	15.0	13.5	10.9
C ₄ 烯烃与丁二烯	10.6	10.4	8.6	8.3	7.7	5.6
C ₂ ~C ₄ 总烯烃	41.6	44.2	44.5	48.0	46.3	44.9
C ₄ 烯烃以外其他气体	16.6	16.9	20.0	22.4	22.6	24.8
裂化汽油 < 200°C	40.0	35.3	30.1	25.0	25.9	25.0
重 油 > 200°C	1.0	2.5	2.8	3.7	4.6	4.0
合 計	99.2	98.9	97.4	99.1	99.4	98.7

表4 从乙烷、丙烷、汽油和原油裂解所得裂解气的标准及组成^[6]

原 料	乙 烷		丙 烷				轻汽油 (40~100°C)				汽油 (40~160°C)				伊 拉 克 原 油					
	(100%)	(95%)			750	760	790	790	750	800	725	1.12	730	760						
裂解温度 (°C)	820	850			770	810	935	935	660				505	555						
裂解气量 (米 ³ /吨)	1200	1255			1.294	1.204	1.029	1.029	1.26				1.21	1.15						
裂解气密度 (公斤/米 ³)	0.808	0.79																		
裂解气组成:	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%	重量%	体积%						
C ₂ H ₄	52.6	34.5	56.6	35.9	17.7	18.4	39.2	31.8	31.9	32.8	38.5	35.2	25.9	31.8	31.6	35.4	19.6	31.2	23.1	33.1
C ₃ H ₆			2.0	0.8	17.7	12.0	12.0	6.4	19.3	13.2	19.0	11.4	15.6	12.5	12.5	9.2	12.6	13.2	12.8	12.2
C ₄ H ₆							2.2	0.9					3.8	2.5	3.7	2.1	3.4	2.8	3.7	2.9
n-C ₄ H ₈							0.5		4.3	2.2	1.6	0.7	3.4	2.1	1.3	0.7	2.4	1.9	0.8	0.6
iso-C ₄ H ₈								0.6					3.0	1.9	1.3	0.7	2.3	1.9	1.2	0.9
烯 烃 合 计	52.6	34.5	60.0	37.1	36.3	30.9	55.0	39.7	55.5	48.2	59.1	47.3	51.7	50.8	50.4	48.1	40.3	51.0	41.6	49.7
CH ₄	4.9	5.6	11.9	13.2	11.2	20.4	24.0	34.3	16.1	29.8	19.1	30.4	14.1	30.2	15.7	31.0	9.6	26.8	10.8	27.3
C ₂ H ₆	34.5	21.0	16.0	9.4	1.6	1.1	2.5	1.8	6.0	5.7	7.1	6.0	3.0	3.4	2.9	3.1	3.1	4.6	3.1	4.2
C ₃ H ₈			0.2	0.1	47.3	30.8	6.0	3.1	0.3	0.3	0.4	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3	0.6	0.6	0.3	0.4
C ₄ H ₁₀							0.5	0.2	0.5	0.3	0.4	0.2	0.5	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.2	0.2
烷 烃 合 计	39.4	26.6	28.1	22.7	60.1	52.3	33.0	39.4	22.9	36.1	27.0	36.8	18.0	34.2	19.4	34.7	13.8	32.4	14.4	32.1
CO ₂ +H ₂ S	0.7	0.3	0.2	0.1	0.5	0.4	0.2	0.1	1.0	0.6	1.1	0.6	0.3	0.3	0.2	0.1	0.9	1.0	0.4	0.4
H ₂	4.1	38.0	4.3	38.6	1.0	14.6	1.7	19.6	1.0	14.5	1.1	14.2	0.8	13.9	1.0	15.8	0.6	13.4	0.8	16.2
CO	0.3	0.1	0.2	0.1	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.6	0.3	0.4
C ₂ H ₂																				
高级炔烃																				
N ₂	1.0	0.4	1.4	1.1	1.0	1.1	0.8	0.7	0.5	0.3	0.9	0.7	0.15	0.1	0.4	0.4	1.3	1.2	0.2	0.4
	0.3	0.1	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.25	0.2	0.5	0.3	0.2	0.5	0.5	0.4
													0.21	0.2	0.2	0.3	0.2	0.4	0.2	0.4
副产气体合计	6.4	38.9	6.3	40.2	3.1	16.8	3.1	20.9	2.9	15.7	3.5	15.9	1.9	15.0	2.6	17.2	3.4	16.6	2.4	18.2
气 体 总 计	98.4	100.0	94.4	100.0	99.5	100.0	91.1	100.0	81.3	100.0	89.6	100.0	71.6	100.0	72.4	100.0	57.5	100.0	58.4	100.0
汽油 <200°C	1.0		5.1				8.3		18.4		7.2		20.5		17.6		17.0		16.5	
油 >200°C											2.5		6.9		9.0		20.5		22.1	
炭和损失	0.6		0.5		0.5		0.6		0.3		0.7		1.0		1.0		5.0		3.0	
总 计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表5 不同温度对裂解产品组成的影响^[7]

原料(科威特)	輕 汽 油			直 留 汽 油			原 油
裂 解 条 件	輕度裂解	适度裂解	深度裂解	輕度裂解	适度裂解	深度裂解	深度裂解
裂解温度(°C)	720	750	780	730	760	790	730
裂 解 气 量 (米 ³ /吨)	650	808	933	635	782	824	628
比重(公斤/米 ³)	1.502	1.204	1.029	1.403	1.145	1.096	0.950
C ₂ H ₄	21.4	31.9	38.5	24.1	30.0	34.7	23.2
C ₃ H ₆	17.6	19.3	18.7	17.6	17.6	15.1	11.6
C ₄ H ₆	2.5	1.3	0.7	2.1	2.4	1.3	3.0
C ₄ H ₈	4.6	3.0	1.0	4.0	4.4	2.3	2.5
烯 烴 合 計	46.1	55.5	58.9	47.8	54.4	53.4	40.3
CH ₄	10.6	16.1	21.1	10.0	16.4	17.9	11.1
C ₂ H ₆	4.0	6.0	7.1	3.5	4.3	4.0	2.8
C ₃ H ₈	0.2	0.3	0.4	1.7	1.7	0.7	0.9
C ₄ H ₁₀	0.7	0.5	0.4	2.1	1.0	0.8	0.5
烷 烴 合 計	15.5	22.9	29.0	17.3	23.4	23.4	15.3
CO ₂ +H ₂ S	0.5	1.0	1.10	0.4	0.8	1.0	0.6
H ₂	0.6	1.0	1.3	0.7	1.0	1.1	0.8
CO	0.6	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
C ₂ H ₂	0.03	0.06	0.13	0.07	0.17	0.38	} 1.0
高 級 炔 烴	0.07	0.14	0.27	0.14	0.33	0.62	
N ₂	0.20	0.20	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
其他气体合計	2.0	3.0	3.3	1.7	2.7	3.5	3.1
气 体 总 計	63.6	81.4	91.2	66.8	80.5	80.3	58.7
C ₅ ⁺	35.8	17.8	5.8	22.3	10.9	10.1	5.0
汽油 <200°C	—	—	0.6	9.4	4.7	2.3	10.9
油 >200°C	—	—	0.8	0.8	2.8	6.0	23.2
炭 和 损 失	0.6	0.8	1.6	0.7	1.1	1.3	2.2
总 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

4. 可回收芳香烴

砂沸騰床裂解裝置，裂解時不僅獲得較高烴烯收率，同時還得到一定數量芳香烴。根據原料性質和裂解條件的不同，芳香烴收率也有所不同。在採用輕度裂解時，甲苯和二甲苯生成量較多。採用深度裂解時，苯生成量較多。在輕度裂解時，裂化汽油辛烷值為 90~95；深度裂解時，裂化汽油辛烷值為 97~100，甚至更高些。

表 6 將科威特原油與直餾汽油經砂裂解後的裂化油組成作了比較。砂裂解後的液體和芳香烴收率較高。例如包括 C_6 在內的液體重量收率：原油在 730°C 裂解時，收率 39.1%；直餾汽油在 730°C 裂

解時，收率 32.5%；在 760°C 裂解時，收率 18.4%。其中苯、甲苯和二甲苯含量占原料重量百分數為：原油在 730°C 裂解時，苯占 2.8%，甲苯占 3.5%，二甲苯占 2.3%；直餾汽油在 730°C 裂解時，苯占 6.3%，甲苯占 5.3%，二甲苯占 2.3%。

因此，從砂沸騰床裂解的熱裂化汽油中回收芳香烴是有價值的。西德和日本正在建設回收芳香烴工廠。

日本的砂沸騰床裂解試驗

日本的砂沸騰床裂解試驗工作，開展得比西德遲，而且尚未工業化，但是日本對砂沸騰床裂解制烯烴的研究工作以及擴大試驗，也已有相當成果。

現將日本藤永田造船所的砂沸騰床裂解法制烯烴的工藝研究^[9]簡介如下：

一、試驗裝置

試驗裝置如圖 11 所示。

表 6 科威特原油和直餾汽油砂沸騰床裂解的裂化油組成^[7]

原 料 (科 威 特)	直 餾 汽 油		原 油
裂 解 条 件	輕度裂解	适度裂解	深度裂解
裂解温度(°C)	730	760	730
裂化油量(包括 C ₆ ⁺) (重量 %)	32.5	18.4	39.1
比 重	0.810	0.855	0.952
精 餾			
初 餾 点~77°C	30.0	15.9	9.4
苯 餾 份(77~95°C)	22.8	23.8	7.8
甲苯餾份(95~125°C)	24.1	16.9	9.4
二甲苯餾份 (125~150°C)	10.3	9.6	7.6
(150~200°C)	10.6	10.8	9.3
(200°C 以上)	0.6	20.3	54.8
損 失	2.2	2.7	1.7
总 計	100.0	100.0	100.0
分析結果			
苯餾份芳香烴含量	85.4	83.1	91.4
苯餾份烯烴含量	5.5	8.9	8.6
苯餾份烷烴含量	9.1	8.0	—
合 計	100.0	100.0	100.0
甲苯餾份芳香烴含量	68.0	71.2	93.2
甲苯餾份烯烴含量	16.2	17.1	6.8
甲苯餾份烷烴含量	15.8	11.7	—
合 計	100.0	100.0	100.0
二甲苯餾份芳香烴含量	72.9	65.5	68.0
二甲苯餾份烯烴含量	18.0	28.3	32.0
二甲苯餾份烷烴含量	9.1	6.2	—
合 計	100.0	100.0	100.0

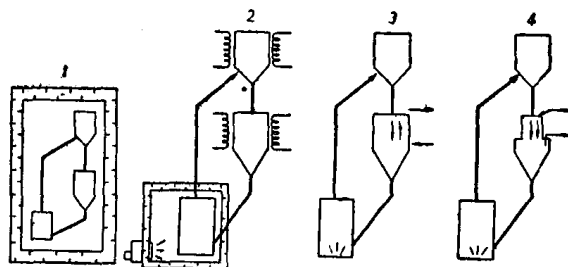
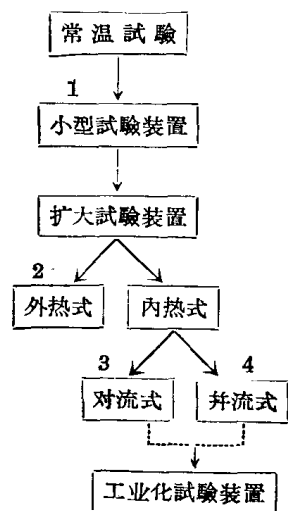


圖 11 試驗裝置^[9]

小型試驗裝置	擴大試驗裝置
原料處理能力 1.5~2.0 升/小時	5~8 升/小時
全 長 1440 毫米	3000 毫米
反應塔徑 93φ	160φ
再生塔徑 68φ	130φ

設備運轉過程，首先由砂熱載體自反應器上部緩慢向下移動，並與加入物料接觸，使之熱裂分解。生成的裂解氣經淬冷和處理後，用泵送至分離裝置。裂解過程中析出的炭粉隨着砂子重力而下降，經過反應器底部導管，由空氣送入再生塔，以燒除砂表面積炭，並將砂子提升至貯砂器，隨後經調節而流入反應器。

裂解反應是在連續操作條件下進行的。固體熱載體採用細小砂粒，砂子粒度為 16~30 孔，比重為 2.64 克/厘米³，堆積比重為 1.585 克/厘米³，空隙率為 39.5%。

試驗設備最初採用賽璐璐製成模型，並在常溫、常壓下試驗，以觀察反應器中沸騰層和再生塔中沸騰床運轉情況，取得必要的物理現象和數據。隨後用普通鋼材按上述模型試製成小型試驗裝置，並應用原油作裂解試驗。在通過上述試驗以及獲得充分試驗數據之後，便製成了以不銹鋼和耐火材料作村里的擴大試驗裝置，並作了進一步的試驗研究（圖 12）。

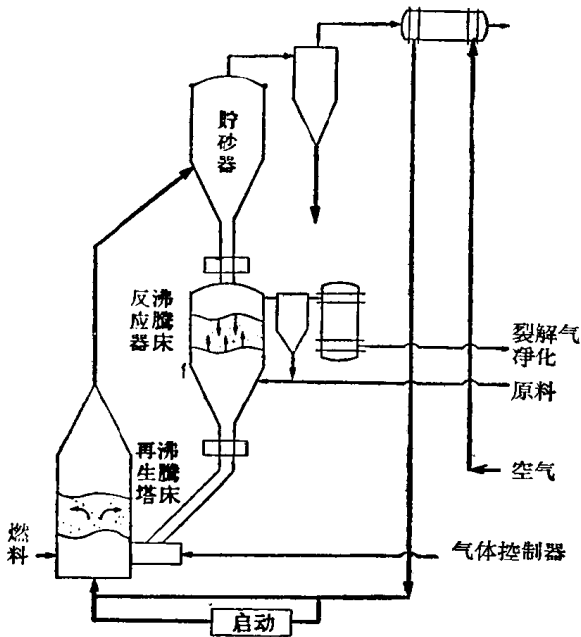


圖 12 砂沸騰床裂解擴大試驗裝置^[9]

二、反應器型式

反應器採用了沸騰床型式。反應氣流呈“活塞流”形式。因此，氣體流速和接觸時間容易控制。原料氣與砂子接觸形式有對流式（圖 11-3）和并流式（圖 11-4）兩種。在對流式中，如果原料氣和水蒸汽加入量增大，較小粒徑砂子熱載體就容易被吹出，因

而破壞了砂正常流動狀態。如果要保持沸騰層，必須限制原料加入量，或者放大反應器的斷面積，使裂解氣體的線速降低。

在并流式中，裂解氣體在反應區域中通過是高速度的，並能保持沸騰床正常操作和砂的正常流動。但是并流式的物料與砂接觸不及對流式均勻。

三、砂熱載體的再生

裂解後，砂熱載體表面積炭的燒除，如果在沸騰床再生塔中進行，效果不好。由於加熱不均勻，而且燃燒時需通入過量空氣，造成較大的熱量損耗，因而再生不完全。

本法在試驗中採用了沸騰床再生塔，並獲得較好結果。主要是因為砂子在沸騰床燃燒後立即由熱燃燒氣將砂子提升，經過氣升管而進入貯砂器。在整個再生部分，特別是沸騰床的燃燒熱量容易控制，砂子加熱均勻，廢燃燒氣在氣升管中能繼續起砂子再生作用。因此，燃料消耗較省。

四、擴大試驗數據

1. 以燈油為原料的裂解結果

原料的物理性能，如表 7 所示。

表 7 原料的物理性能

油 名		阿 拉 伯 燈 油
比 重 (15°/4°C)		0.779
燃 點 (°C)		42
分餾特性 (100 毫升樣品)	%	°C
	初 餾 點	156
	10	165
	50	177
	90	200
	95	209
	終 餾 點	221
芳 香 烴		16.7(體積%)
烯 烴		0.5(體積%)
烷 烴、環 烷 烴		82.8(體積%)

燈油的裂解結果，如表 8、表 9 和圖 13 所示。

表8 裂解結果

裂 解 温 度 (°C)		639	701	746	772	805
原 料 油 流 量 (升/小时)		5.10	5.32	5.22	5.39	5.34
裂解生成油收率(原料重量%)		56	16.4	12.4	11.7	11.5
炭 生 成 量 (原料的重量%)		3.2	6.8	8.8	9.1	9.8
裂 解 气 收 率 (原料的重量%)		49.5	81.3	84.4	86.0	86.5
气 体 分 析* (裂解气的重量%) (除去空气中酸性气体)	氢	1.1	2.4	1.5	1.9	2.5
	甲 烷	11.6	15.8	20.7	22.3	29.6
	乙 烷	7.7	12.8	9.1	11.1	6.9
	乙 烯	17.0	22.7	30.8	34.1	37.8
	丙 烯	23.6	22.4	17.4	13.3	7.7
	C ₄ 馏份	12.2	8.9	7.4	3.3	4.9
	C ₅ +C ₅ 以上馏份	26.8	15.0	13.1	14.0	10.6
	合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

* 气体分析使用 Podbielniak 式低温分馏仪装置及奥氏分析仪。

表9 裂解生成油組份

比重 (15°/4°C)		0.790
分 馏 特 性 (100 毫升样品)	°C	毫升
	初 馏 点 ~60	1.58
	60~95	2.78
	95~122	3.00
	122~150	18.4
	150~200	67.0
	200~終馏点	6.2
	蒸 餾 損 失	1.04
合 計		100.0
化 学 組 份	烯 烴	4.92(体积%)
	芳 香 烴	31.20(体积%)
	烷烴、环烷烴	63.88(体积%)
	合 計	100.0(体积%)

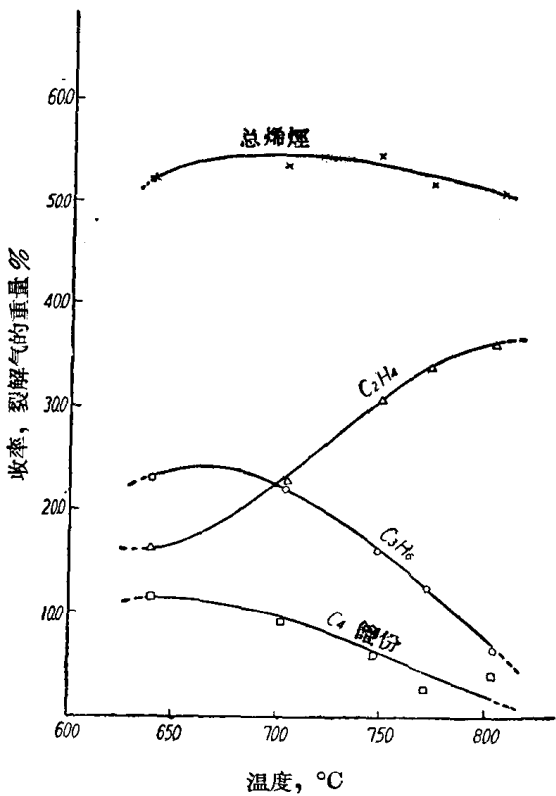


图 13. C₂H₄、C₃H₆、C₄ 馏份和总烯烃收率^[9]
(以灯油为原料)

2. 以輕汽油为原料的裂解結果

輕汽油的裂解結果，如表 10、表 11 和图 14 所示。

表 10 裂解气分析结果

裂 解 温 度 (°C)		599	684	709	791	819
原 料 油 流 量 (升/小时)		6.75	5.40	5.61	5.87	5.82
裂解生成油收率(原料的重量%)		31.4	18.3	11.8	0	0
裂 解 气 收 率(原料的重量%)		60.3	83.6	87.3	91.5	101.9
炭 生 成 量 (原料的重量%)		0.5	0.6	2.0	6.4	6.4
裂解生成油的轉化率(以标准状况下原油气化所得气体为基准)		68.1	81.1	86.2	93.6	93.6
裂解气轉化率 (以标准状况下原油气化所得气体为基准)		60.3	83.6	87.3	91.5	101.9
气 体 分 析* (裂解气的重量%) (除去空气中酸性气体)	氢	0.1	0.6	0.9	4.3	5.0
	甲 烷	6.7	13.3	10.2	15.7	19.4
	乙 烷	3.8	6.7	5.9	5.4	10.6
	乙 烯	6.0	22.4	19.4	27.6	32.8
	丙 烯	14.7	19.0	22.6	16.8	3.9
	C ₄ 馏 份	17.9	8.9	16.8	12.7	11.2
	C ₅ +C ₆ 以上	50.8	29.1	24.2	17.5	17.1
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
裂 解 气 平 均 分 子 量		46.0	31.4	31.8	19.3	17.4

* 气体分析使用 Podbielniak 式低温分馏仪装置及奥氏分析仪。

表 11 裂解生成油组份*

裂解温度(°C)		599	684	709
分 馏 特 性 (100 毫升样品)	初馏点 ~60°C	11.25 毫升	11.8 毫升	6.2 毫升
	初馏点320°C		29.8 °C	32.0 °C
	60~95 °C	57.0 毫升	49.5 毫升	46.0 毫升
	95~ 终馏点	26.5 毫升	27.2 毫升	27.2 毫升
	终馏点 119.8 °C		112.0 °C	107.3 °C
	残 渣 油	2.45 毫升	8.25 毫升	15.8 毫升
	蒸馏损失	2.80 毫升	3.25 毫升	4.8 毫升
	合 计	100.0	100.0	100.0
化 学 组 份	烯 烃	5.0 (体积%)	6.5 (体积%)	7.5 (体积%)
	芳 香 烃	5.0	8.5	11.5
	烷烃、环 烷烃	90.0	85.0	81.0
	合 计	100.0	100.0	100.0

* 裂解温度为 791°C 和 819°C 所生成的油类。

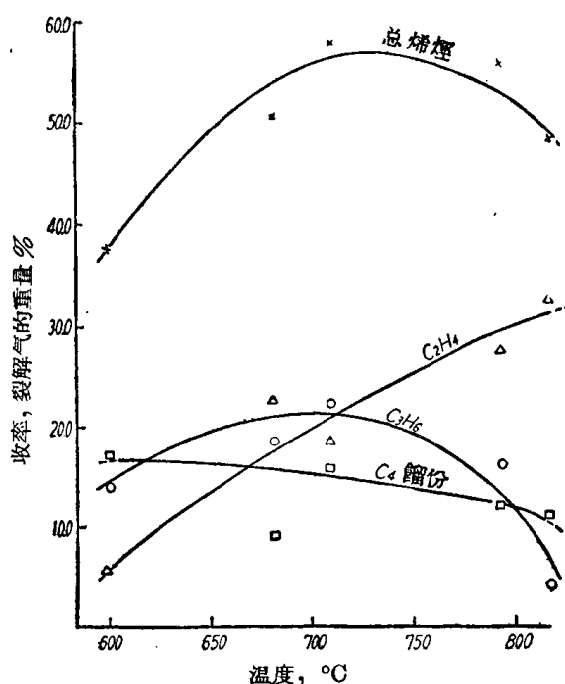


图 14 C₂H₄、C₃H₆ 馏份和总烯烃收率^[9]
(以轻汽油为原料)

此外, 加拿大研究了以多硫的原油为裂解原料的砂裂解工艺, 并进行了扩大试验装置的研究^[10]。