

LIGHT OLEFINS
FUNDAMENTALS OF CATALYTIC PROCESSES

低碳烯烃 催化技术基础

谢在库 等 著

中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

014010950

TQ426
29

低碳烯烃催化技术基础

谢在库等 著



中国石化出版社



北航

C1697787

TQ 426
29

03001010

内 容 提 要

本书概述了低碳烯烃制备技术的发展历程、现状和趋势,针对低碳烯烃生产的高效化与绿色化,重点介绍了轻石脑油催化裂解、烯烃歧化转化、低碳烷烃脱氢、甲醇制烯烃四项技术在催化化学及反应工程方面的研究结果,包括催化剂结构设计、反应机理研究、反应热力学和动力学研究、反应器模拟计算、工艺过程研究等。

本书汇集作者和相关领域多年的研究进展,是一本具有一定理论水平的专著。可供石油化工及催化领域的科研人员、高校教师、研究生和高年级大学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

低碳烯烃催化技术基础/谢在库等著. —北京:
中国石化出版社,2013.7
ISBN 978-7-5114-2219-4

I. ①低… II. ①谢… III. ①烯烃-催化剂
IV. ①TQ426.95

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 126874 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者
以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 21.5 印张 526 千字

2013 年 9 月第 1 版 2013 年 9 月第 1 次印刷

定价:98.00 元

序

烯烃和芳烃是石油炼制和石油化工之间的重要纽带，特别是乙烯、丙烯等低碳烯烃的生产被视为石油化工的龙头。近年来，随着大型炼油和乙烯装置的投产，生产能力大幅提升，目前已位居世界第二。同时，生产技术水平也不断进步，为国民经济发展提供了重要保障。

目前，我国乙烯、丙烯的生产主要依靠石脑油蒸汽裂解和催化裂化等传统工艺技术。由于我国油气资源日益短缺，烯烃生产所面临的资源压力愈加严峻，研究开发低能耗、高效率、原料多样化的低碳烯烃生产新技术是重要的方向。这一发展方向可概括为：以节能降耗为目标的石脑油催化裂解技术；石油资源高效利用的丙烷催化脱氢技术、 C_4 烯烃歧化转化技术；以及原料替代的甲醇制烯烃技术等。“催化”则是上述新技术开发的核心和关键。

围绕上述方向，国内外重要研究机构 and 大型石油公司从基础研究、应用研究等不同层面已开展了大量的、卓有成效的研究工作，并取得重要进展。2008年，中国石化上海石油化工研究院、浙江大学和华东理工大学承担了国家自然科学基金石油化工联合基金项目“制备低碳烯烃催化化学及反应工程关键问题的基础研究”，针对高性能催化剂的结构设计与优化，催化反应与失活机理，催化反应-再生动力学和反应器模型化等关键科学问题，开展了导向性基础研究。该项目研究工作的特点在于使催化材料研究与催化反应工程研究相结合，促进烯烃生产催化新工艺技术的开发及转化。

项目组通过对研究工作的系统总结，编写了这本学术著作。该书内容以研究人员新近的研究成果为主线，其特色在于以产业化目标为导向，密切关联催化材料与反应工程两者的关键科学问题，通过丰富的研究实践总结了技术创新的道路，具有较高的学术价值，对有关学者和科技人员有重要的参考意义。

何鸣元

2013年8月21日

前 言

石油化学工业是我国支柱产业，乙烯产业是石化工业的龙头，乙烯、丙烯、丁二烯等低碳烯烃产量，尤其乙烯产量是衡量一个国家的经济发展水平的重要标志。

“绿色、低碳、高效”生产是科学发展赋予我国石化工业新的历史使命。国民经济高速增长的强大需求与石油和天然气资源对外的高依存度，使我国石油化工行业面临着前所未有的压力与挑战。作为石油化工的源头——低碳烯烃的生产，是资本、技术以及能耗高度密集的化工过程，必然同样面临着巨大的机遇与挑战。以传统的蒸汽裂解过程为例，高温裂解过程约占整个乙烯流程能耗的40%以上。为实现石化工业高效的可持续发展，必须开拓低碳烯烃原料来源，同时开发具有自主知识产权的先进节能技术。

据统计，85%的石化过程都是催化反应过程。无论是过去还是未来，催化技术以及化学工程技术的进步始终是推动石化工业的强大动力。为带动传统低碳烯烃生产技术的产业升级与结构调整，需要借助于“催化科学与技术”这把金钥匙。藉此，在国家自然科学基金石油化工联合基金的资助下，从2008年到2010年，中国石化上海石油化工研究院联合浙江大学与华东理工大学有关研究人员，围绕三种制备乙烯与丙烯的途径——轻石脑油催化裂解、乙烯与丙烯歧化转化以及丙烷脱氢，开展了“制备低碳烯烃催化化学及反应工程关键问题的基础研究”课题的研究。项目历时三年，上海石油化工研究院、浙江大学以及华东理工大学三方通力合作，取得了重要研究进展。在轻烃歧化转化催化剂载体的织构与表面酸碱性的调变、丙烷脱氢催化剂的粒径效应、催化剂颗粒结焦与流化状态的在线监测方面，取得了创新性研究结果，为轻石脑油催化裂解、烯烃歧化转化以及丙烷脱氢工业催化剂和反应器的设计与优化提供了重要基础。

本书是这一项目主要研究成果的总结，同时为了体现低碳烯烃制备技术的完整性，加入甲醇制烯烃催化剂及工艺一章。全书分七章，各章节由承担研究任务的主要研究人员负责编写。第一章介绍了低碳烯烃制备技术的进展(中国石化股份有限公司谢在库和上海石油化工研究院王仰东、李晓红、汪哲明编写)。第二章内容包括高水热稳定性、高双烯收率轻石脑油裂解催化剂结构设计，裂解催化反应-再生动力学，催化剂的原位表征(上海石油化工研究院汪哲明、陈

希强、许烽、肖静娴和浙江大学陈丰秋、程党国、朱宁编写)。第三章内容涉及轻石脑油裂解宏观反应动力学、反应器模拟以及流化床运行体系催化剂积炭的非损伤性监测(上海石油化工研究院钟思青、李晓红和浙江大学王靖岱、阳永荣编写)。第四章为烯烃歧化转化催化剂的结构设计与烯烃原料的吸附-分离反应工艺(上海石油化工研究院王仰东、刘苏、宣东、董静、肖永厚编写)。第五章介绍了高稳定性、选择性的丙烷脱氢与氢气氧化选择性催化剂的研究以及相关工艺(上海石油化工研究院吴文海、吴省、缪长喜、曾铁强编写)。第六章内容涵盖丙烷脱氢与氢氧化过程的分子模拟,反应-再生动力学研究、反应机理研究,以及反应器模拟(华东理工大学周兴贵、隋志军编写)。第七章内容包括甲醇制烯烃过程催化剂、反应热力学、反应动力学、流化床反应器、催化反应机理方面的研究成果以及S-MTO工艺的工业应用情况(中国石化股份有限公司谢在库和上海石油化工研究院钟思青、刘红星、齐国祯、王传明编写)。

感谢中国石化与国家自然科学基金委对本课题的支持,感谢高滋与洪定一教授对本书的审阅,并提供了许多宝贵意见。我们希望本书的出版,能够对促进低碳烯烃制备的催化科学研究与反应工程技术的开发、交流催化科学的最新研究成果以及推动低碳烯烃制备技术的产业升级发挥积极的作用。书中可能还有一些不足与疏漏之处,望读者不吝赐教与批评指正。

目 录

第1章 绪 论	(1)
1.1 低碳烯烃制备技术的现状及面临的挑战	(1)
1.1.1 低碳烯烃制备技术的现状	(1)
1.1.2 低碳烯烃制备技术所面临的挑战	(4)
1.2 低碳烯烃制备技术的演变及发展	(6)
1.2.1 低碳烯烃制备技术第一阶段	(6)
1.2.2 低碳烯烃制备技术第二阶段	(6)
1.2.3 低碳烯烃制备技术第三阶段	(9)
1.3 绿色、节能低碳烯烃制备技术	(12)
1.3.1 轻石脑油催化裂解	(12)
1.3.2 乙烯/丁烯歧化转化	(13)
1.3.3 低碳烷烃脱氢	(13)
1.3.4 甲醇制烯烃	(14)
1.4 展望	(15)
参考文献	(17)
第2章 轻石脑油裂解反应及催化剂	(20)
2.1 前言	(20)
2.2 高性能的催化裂解催化剂	(21)
2.2.1 分子筛孔结构与酸度的影响	(21)
2.2.2 小晶粒与原位晶化 ZSM-5 的催化裂解性能	(24)
2.2.3 催化裂解催化剂的水热稳定性	(31)
2.2.4 高水热稳定催化剂的结构表征	(33)
2.2.5 流化床催化裂解催化剂成型	(35)
2.3 轻石脑油裂解催化剂的反应机理研究	(38)
2.3.1 水热处理前后催化剂的反应机理	(38)
2.3.2 催化剂失活机制和再生特性	(42)
2.3.3 轻石脑油中各典型化合物的催化裂解反应机理	(55)
2.4 小结	(65)
参考文献	(65)
第3章 轻石脑油催化裂解反应工程基础	(71)
3.1 轻石脑油催化裂解反应工程技术	(71)
3.1.1 固定流化床主要工艺参数影响规律	(71)
3.1.2 循环流化床工艺	(74)
3.1.3 流化床反应器及其数学模型	(78)

3.2	轻石脑油催化裂解集总反应动力学	(81)
3.2.1	集总模型的建立	(81)
3.2.2	集总反应动力学模型推导及参数计算	(83)
3.2.3	失活动力学	(86)
3.2.4	六集总反应-失活动力学模型	(87)
3.3	催化剂积炭量的在线检测与故障诊断	(88)
3.3.1	催化剂积炭量的频率位移模型	(89)
3.3.2	催化剂积炭量的偏最小二乘回归模型	(92)
3.3.3	催化剂积炭量声发射检测的工业应用试验	(94)
3.4	小结	(98)
	参考文献	(99)
第4章	烯烃歧化转化催化技术	(100)
4.1	前言	(100)
4.2	1-丁烯自身歧化制己烯催化材料研究	(101)
4.2.1	W系催化剂的研制	(101)
4.2.2	Re系催化剂的研制	(106)
4.3	1-丁烯和2-丁烯交叉歧化制丙烯催化剂及反应工艺研究	(109)
4.3.1	催化剂制备及评价	(110)
4.3.2	反应工艺对催化性能的影响	(110)
4.3.3	1-丁烯和2-丁烯比例对催化性能的影响	(111)
4.3.4	长周期运行实验	(111)
4.3.5	催化剂积炭和再生研究	(112)
4.3.6	反应产物分布	(113)
4.4	丁烯和乙烯歧化制丙烯催化剂及反应研究	(113)
4.4.1	烯烃双键异构化催化剂的研制	(114)
4.4.2	烯烃歧化催化剂的研制	(117)
4.4.3	丁烯和乙烯歧化制丙烯反应性能考察	(118)
4.5	烯烃原料深度净化的吸附材料及吸附模型	(118)
4.5.1	复合吸附剂制备及吸附性能评价	(118)
4.5.2	改性分子筛吸附用于深度脱除烯烃中二甲醚的研究	(124)
4.5.3	丙烯在离子交换NaX分子筛上的吸附热力学研究	(129)
4.5.4	固定床吸附穿透过程模拟	(133)
4.6	小结	(142)
	参考文献	(142)
第5章	低碳烷烃脱氢催化材料及工艺	(146)
5.1	前言	(146)
5.1.1	铂系脱氢催化材料研究进展	(147)
5.1.2	低碳烷烃脱氢反应工艺	(150)
5.2	高效烷烃脱氢催化材料	(159)

5.2.1	铂系脱氢催化材料	(159)
5.2.2	铬系脱氢催化剂	(183)
5.3	烷烃脱氢-氢选择性氧化催化剂	(186)
5.3.1	催化剂载体制备	(186)
5.3.2	单 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂	(192)
5.3.3	铂基催化剂	(196)
5.3.4	金属氧化物催化剂	(206)
5.4	异丁烷脱氢制异丁烯催化反应工程化技术	(211)
5.5	小结	(212)
	参考文献	(213)
第6章	丙烷/异丁烷脱氢-氢氧化催化反应工程基础	(220)
6.1	前言	(220)
6.2	烷烃脱氢反应机理及反应动力学	(221)
6.2.1	催化反应机理	(221)
6.2.2	$\text{Pt}-\text{Sn}$ 催化剂反应机理	(236)
6.2.3	Pt 金属上 H 的选择性氧化机理	(246)
6.2.4	$\text{Pt}-\text{Sn}$ 催化剂的结焦性能	(252)
6.2.5	丙烷脱氢催化反应动力学	(257)
6.2.6	丙烷脱氢催化反应动力学的粒径效应	(260)
6.3	丙烷脱氢催化剂失活过程模拟	(262)
6.3.1	催化剂失活动力学	(262)
6.3.2	一维径向反应器模型	(265)
6.3.3	模拟结果	(266)
6.4	丙烷脱氢催化剂烧焦过程模拟	(267)
6.4.1	轴、径向反应器烧焦过程比较	(268)
6.4.2	反应-再生周期	(268)
6.4.3	烧焦过程中的热稳定性	(271)
6.4.4	氧气快速混和器设计	(275)
6.5	丙烷脱氢-氢氧化反应器	(275)
6.5.1	丙烷脱氢反应器形式	(276)
6.5.2	常用的气体分布器与混合器	(276)
6.5.3	环隙错流混合器	(280)
6.5.4	混合器尺寸结构对混合效果的影响	(282)
6.5.5	错流射流混合实验	(283)
6.6	小结	(285)
	参考文献	(286)
第7章	甲醇制烯烃催化新工艺	(291)
7.1	MTO 催化材料研究	(291)
7.1.1	“硅岛”的控制方法	(292)

7.1.2	MTO 催化剂上的积炭研究	(294)
7.2	甲醇制烯烃反应工程基础	(295)
7.2.1	甲醇制烯烃反应热力学研究	(296)
7.2.2	甲醇制烯烃反应动力学	(297)
7.2.3	甲醇制烯烃反应器形式	(302)
7.2.4	操作参数对 MTO 反应的影响规律分析	(306)
7.2.5	甲醇制烯烃反应工艺	(312)
7.3	甲醇制烯烃催化反应机理	(313)
7.3.1	引言	(313)
7.3.2	直接反应机理	(313)
7.3.3	烃池间接反应机理	(315)
7.3.4	反应机理研究展望	(327)
7.4	S-MTO 技术工业应用	(327)
	参考文献	(328)

第1章 绪 论

1.1 低碳烯烃制备技术的现状及面临的挑战

乙烯被称为“石化工业之母”，是低碳烯烃的主要成员，一个国家的乙烯生产能力被看作其经济实力的体现。乙烯产品直接衍生和带动发展塑料、橡胶、纺织、包装材料、化工机械制造、交通运输、汽车制造和建筑材料等相关产业，大到航空航天、小到吃饭穿衣。以乙烯为龙头的低碳烯烃产业与人民生活、国民经济息息相关。

我国《烯烃工业“十二五”发展规划》要求：到2015年，中国乙烯产能达到27Mt/a，丙烯产能达到24Mt/a；在“十二五”期间，坚持原料多元化，烯烃原料多元化率达到20%以上。政策将鼓励进口凝析油、轻烃等资源，优化烯烃原料结构；并以丰富的煤炭资源和自主开发的煤制烯烃技术，适度发展煤制烯烃；同时最大限度利用炼油厂副产品生产烯烃。预计2015年，国内乙烯需求量将达到35Mt/a，丙烯需求量将达到28Mt/a。我国烯烃及下游衍生产产品市场仍然处于成长阶段，乙烯、丙烯以及丁二烯等几种主要的低碳烯烃的需求仍将保持高速增长，增长速度与市场容量位居全球前列。自21世纪以来，中国已成为世界石化产品的中心市场，刚性需求仍将持续增长，成为带动世界石化市场恢复增长的主要引擎。在今后相当长的一段时间，基于石油路线的蒸汽裂解制烯烃过程仍将处于主导地位，而其他的增产烯烃新工艺，如烯烃歧化、丙烷脱氢以及煤制烯烃等过程将起到重要的补充作用。

1.1.1 低碳烯烃制备技术的现状

目前，管式炉蒸汽裂解工艺是制备低碳烯烃的主要方法，全球90%的乙烯^[1]、57%的丙烯^[2]以及97%的丁二烯^[3]均是通过该法生产。此外，35%的丙烯和82%的C₄（不包含丁二烯）由炼油厂的催化裂化、延迟焦化、催化重整以及加氢裂化等过程副产。管式炉蒸汽裂解工艺的原料为气体烃（乙烷、丙烷以及丁烷等）与液体烃（石脑油及加氢尾油等），在高温（800~1200℃）、有水蒸气参与条件下，通过管式炉热裂解可生成乙烯，并产丙烯、丁二烯以及芳烃（苯、甲苯以及二甲苯）等重要基础有机化工原料。经过近70年的发展，蒸汽裂解工艺日趋完善，技术上近年并无突破性或称革命性的变革，改进主要侧重于大型化、原料优化、节能降耗、长周期运转以及节省投资等方面。

1.1.1.1 一体化、园区化以及基地化

炼化一体化的核心在于工厂主流程和总体布局的整体优化，通过将蒸汽裂解装置和炼油厂一体化经营，互供原料或互用工程可大幅降低低碳烯烃的生产成本，提高产量，实现副产增值，从而创造可观的经济效益。西欧有55个炼油厂纳入了一体化，可生产多种基本有机化工原料。在Exxon公司的得州Baytown的炼化一体化基地，90%的化学品的生产与炼油厂、天然气加工装置相结合，其生产规模为全球之最。

炼化一体化只是上下游一体化、园区化与基地化的一部分。基本有机化工原料的生产通过上、下游装置的一体化,即生产装置互联、上下游产品互供以及相互投资,可实现“三废”集中处理、资源实现共享、高效利用以及成本的集约化,这就是目前国际上先进的石化产业布局——化工“园区化”与基地化,其社会效益与经济效益十分显著。借鉴了国外先进的管理理念,我国的一体化水平有了大幅度提高。为优化乙烯行业布局、提升产业集中度和竞争力,引导乙烯行业朝着“大型化、一体化、基地化”方向发展,《乙烯行业“十二五”规划》要求,“十二五”期间,一要继续做强、做大长三角、珠三角、环渤海石化产业群,建设中西部乙烯基地,改造提升东北地区乙烯工业。具体思路是,长三角地区将以上海、南京、镇海为中心,形成3~4个产能超过2000kt的乙烯生产基地,乙烯总产能占全国1/3以上;珠三角地区将加快茂名、惠州、湛江、揭阳等地合资项目建设,重点发展优势和特色产品;环渤海地区将以京津唐及抚顺为中心,布局大型乙烯装置;中西部地区则依托大型炼油项目,分别在武汉、兰州、成都、独山子形成3~4个乙烯基地。

1.1.1.2 生产规模化与大型化

随着石化设备制造技术的进步,生产装置的大型化已经成为降低装置投资费用与生产成本的重要途径。随着规模的增大,投资下降,300kt/a乙烯与150kt/a乙烯相比较,每万吨乙烯能力投资节省12.5%;750kt/a乙烯与150kt/a规模乙烯相比较,每万吨乙烯能力投资下降29.4%;1200kt/a乙烯与600kt/a规模乙烯相比较,每万吨乙烯能力投资下降11.6%。

美国KBR公司认为乙烯成本随着装置规模的增大也有较大幅度的降低,1000kt/a乙烯与500kt/a规模乙烯相比较,可降低成本约25%。1500kt/a乙烯与500kt/a规模乙烯相比较可降低成本约40%,1500kt/a乙烯与1000kt/a规模乙烯相比较可降低成本约15%。当前,新建裂解装置的经济规模一般为800~1000kt/a。世界级的蒸汽裂解装置则达1200~1500kt/a。全球最大的以乙烷为裂解原料的乙烯装置单线生产能力已达到1500kt/a(阿拉伯联合酋长国阿布扎比,Adnoc与Borealis联合公司,2010年5月投产),以石脑油为主要裂解原料的裂解装置单线生产能力达到1200kt/a(建于中国台湾麦寮,台塑集团,2007年5月投产)。

1.1.1.3 裂解技术的进步

裂解技术的进展还体现在乙烯生产各个单元技术的进步上,包括裂解原料的拓展与优化、裂解炉技术的进步、清焦与结焦抑制技术以及分离技术等几个主要方面。

(1) 裂解原料拓展与优化

研究显示^[4],与支链及环烷烃相比,采用直链烷烃作为蒸汽裂解原料,虽然对丙烯的产率几乎没有贡献,但是乙烯的收率明显提高。因此,提高石脑油中正构烷烃的含量可有效实现乙烯的增产。在原料的优化方面,UOP公司基于分子筛“筛分”吸附-分离原理开发了MaxEne技术^[5],是其Sorbex的最新应用,采用吸附分离可将C₅~C₁₁的石脑油分成富含正构烷烃的物流(正构烷烃接近90%)与富含环烷烃、异构烷烃的物流。前者用于裂解原料,可使乙烯的收率提高至30%,后者用于催化重整单元,可提高BTX芳烃的产率。2010年,中国石化扬子石化公司采用UOP MaxEne技术开始建设全球第一套示范装置,石脑油处理规模为1200kt/a。此外,Sud-Chemie(德国南方化学)、Linde(林德)以及Veba Oil(维巴)联合开发了将裂解汽油副产的重质芳烃加氢开环转化为烷烃用作蒸汽裂解原料的ARINO工艺。乙烯咨询公司也开发了通过芳烃抽提和加氢处理的方法减少低品质石脑油中芳烃的Napex工艺。

(2) 裂解炉技术革新

裂解炉是乙烯装置的关键设备,裂解炉区是乙烯装置的核心。裂解装置的大型化促使裂解炉向大型化的方向发展,单台裂解炉的生产能力已由20世纪90年代的60kt/a达到目前的150~200kt/a, S&W公司设计的乙烷裂解炉的生产能力更是达到了350kt/a。

随着乙烯技术的发展,裂解炉的改进主要向着高温、短停留时间、低烃分压的工艺方向发展,以此来提高裂解产物的选择性和收率,降低能耗、投资和成本,增加裂解炉的原料灵活性,以适应市场变化。裂解炉已由20世纪60年代的裂解温度800~820℃、停留时间0.6~0.7s、对原料适应性差的等径不分枝炉管构型发展到当今裂解温度900℃、停留时间0.1s以下的单程小直径毫秒炉管。以丁烷与石脑油为例,乙烯收率可提高10%~15%^[6]。

在裂解炉辐射炉管构型方面,由多程炉管逐渐发展成为双程炉管与单程炉管^[6]。目前,裂解炉普遍采用的是双程炉管, KBR开发的单程炉管也得到了普遍应用。对于乙烷裂解来说,采用较多的是多程炉管裂解炉。对于液体裂解原料,很少采用多程辐射炉管。单程炉管具有更短的停留时间,其乙烯收率无疑比双程炉管高。裂解炉技术已十分成熟,关键要基于原料的特点进行设计与选择。目前,大多数技术专利商都设计了双辐射炉膛共用一个对流段的炉型,或者开发了辐射炉膛内双排布置炉管的裂解炉,如KBR的SC-1型、Technip的GK-VI型裂解炉。主流技术商提供的裂解炉大都可以实现裂解两种原料,或者是双炉膛的裂解炉,其中一个炉膛正常生产,另一个进行烧焦操作,保障了生产的连续性,降低了生产成本并提高了产量。

急冷锅炉也随着裂解炉技术的进步,有了相应改进。20世纪90年代,急冷锅炉采用的主要是施密特(Schmidt)与西型包格(Borsig)。当前,随着双程辐射炉管的应用, S&W公司与KBR的U管裂解炉、Linde与Technip的双程裂解炉以及KBR的单程炉均采用了“线性双套管急冷锅炉”。Lummus开发的SRT-VI型裂解炉采用的是“浴缸式急冷锅炉”或“快速急冷锅炉”。由于对炉膛温度分布理论认识的差异,各大公司开发的烧嘴配置(炉膛底部或侧壁)不尽相同。Lummus公司的SRT-VI以及与中国石化开发的SL-II型、Linde公司开发的Procrack1-1以及Technip开发的GK-VI型裂解炉均采用的是底部与侧壁联合烧嘴供热方式。而KBR与S&W公司则采用的是全部底部烧嘴供热的方式。为了满足美国休斯敦地区的环境法规的要求, John Zink正在开发一种所谓的“超贫预混”(Ultra-Lean Premix)的新型烧嘴,可满足 1.05×10^8 kJ/h的裂解炉的NO_x排放量小于7~8mg/L的要求。

此外,裂解炉控制技术也已从早期的简单参数调节方法发展到先进的模型优化控制系统,如KTI公司基于SPYRO的优化控制系统、Invensys的非线性程序设计系统、CCC公司的烯烃参量提高与最大化控制系统以及德国Degussa的工艺简化控制系统(SiYPro)等。

(3) 清焦与结焦抑制技术

蒸汽裂解过程反应温度高,炉管壁易生焦。炉管结焦后,会导致热阻增大,热传导率降低,壁温升高,裂解能耗增加,炉管寿命缩短。此外,结焦后的炉管流动阻力增大,还会降低生产效率,缩短运转周期。为了提高裂解炉的运行效率,延长炉管的寿命以及减少员工的劳动强度,各大技术公司对清焦程序做了相应的改进。Lummus公司的SRT-VI以及与中国石化开发的SL-II型裂解炉可在3次在线清焦后,才对急冷锅炉进行一次机械清焦。S&W、Linde以及Technip公司开发的裂解炉均可以在运行1年后对急冷锅炉进行机械清焦。

为了抑制结焦,主流乙烯技术公司还开发了新型炉管与添加结焦抑制剂技术。

ExxonMobile 公司与美国 Oak Ridge 国家实验室联合开发了一种渗入 Fe、Ni 以及 Al 的新型炉管。该材料的抑制结焦与防碳渗性能大大优于普通的 Ni - Cr 不锈钢炉管^[7]。日本日挥株式会社 JGC 与 Special Metals 公司联合开发了新型抗热扩散的铁基增强合金炉管, 具有优异的抗蠕变、积炭以及防碳渗性能, 其结焦速率仅为普通 25Cr - 35Ni 炉管的 50%^[8]。法国的 IFP 与加拿大的 Nova Chemicals 公司开发了新型的陶瓷炉管, 陶瓷炉管上几乎不存在催化活性中心, 不仅可实现超高温裂解, 大大提高裂解的苛刻度, 乙烷制乙烯的转化率高达 90%, 比传统炉管高 20% 以上, 而且高温下运转结焦率极低^[9]。添加结焦抑制剂是一种减少焦炭的常用方法, 抑制剂有含硫化合物、碱金属盐、含磷化合物等^[10], 如 Philips 公司开发的 CCA - 500^[11] 以及 Lummus 和 Nalco Exxon Energy 联合开发的 Coke - Less 新一代有机磷结焦抑制剂^[12]。

(4) 分离技术

目前比较成熟的分离技术有: 以 Lummus 公司为代表的顺序分离流程、以 Linde 公司为代表的前脱乙烷前加氢流程以及以 KBR 公司和 S&W 公司为代表的前脱丙烷前加氢流程 3 种^[14]。乙烯装置的分离流程较为成熟, 主要基于降低投资和操作成本、降低能耗等方面的考虑, 各大公司对现有工艺进行了改进, 开发了相关新设备与新技术。

Lummus 公司^[13]开发的催化精馏加氢技术(CD Hydro)是将加氢反应器和精馏塔相结合, 在精馏塔中进行加氢反应。该技术取消了反应器, 可减少设备台数多达 45 个, 即为常规装置设备数的 15%。CD Hydro 工艺可以仅对炔烃和二烯烃选择加氢, 也可以对炔烃、二烯烃和其他不饱和烃进行全加氢。还可代替深冷分离, 通过化学反应将 35% 的氢气移走, 可减少制冷量高达 15%, 节约了能源, 并降低了温室气体排放。CD Hydro 工艺可降低装置投资 5% ~ 7%。S&W 公司将常规板式换热器、回流塔以及精馏塔进行热集成, 省去了回流泵, 开发了热集成精馏系统, 可将 600kt/a 乙烯装置的设备投资降低 650 万美元, 乙烯损失由 5% 降低至 0.05% ~ 0.1%^[14]。KBR 公司开发了丙烯塔与丙烯制冷压缩机的热泵系统, 与常规塔体系相比(丙烯产量 15.3t/d), 每年节省的费用可达 382.8 万美元。Linde & BOC 公司开发了烯烃回收“Cryo - Plus”工艺^[15], 可从炼油厂尾气中回收乙烯、丙烯以及其他重组分, 乙烯与丙烯回收率可达 99% 以上, 投资费用也较低, 在 2 年内可回收投资。除了传统分离体系的改进, 新型的中孔膜分离系统、分壁式精馏塔以及吸附 - 分离等分离技术也在乙烯分离流程中进行了工业应用探索。

1.1.2 低碳烯烃制备技术所面临的挑战

当前主导烯烃生产的蒸汽裂解工艺, 属于热裂解反应。该过程存在反应温度高、能耗高、乙烯与丙烯产率低、丙烯/乙烯比低以及设备费用高等一系列问题。进入 21 世纪, 传统的低碳烯烃的生产技术——蒸汽裂解工艺, 更是面临以下来自资源、需求、环境以及外部竞争等方面的诸多挑战。

1.1.2.1 石油资源相对匮乏

在全球的能源结构中, 石油始终是主导。而全球的石油资源主要集中在少数国家与地区, 如俄罗斯、美国以及中东地区。20 世纪 70 年代末的石油危机, 至今仍是萦绕在世界各国心头难以抹去的阴影。我国能源结构是煤炭为主体, 石油与天然气资源相对匮乏。高速发展的国民经济需要能源引擎给力, 这就不得不强烈地依靠进口原油。自 2005 年, 我国的原油进口依存度持续增长, 2010 年已达到 54% 左右^[1], 已经大幅度超过了国际警戒线(33%)。

我国蒸汽裂解装置主要以石脑油等液态油品为原料,乙烷、丙烷、LPG等轻质原料所占比例很小。2009年,我国乙烯生产原料中石脑油占66.4%,加氢尾油占10.2%,轻烃仅占13.4%。随着我国经济的高速发展,新增乙烯产能将集中释放,乙烯原料油需求的增速远高于原油加工量的增速。预计,2020年用于生产石脑油的原油比例要比2010年的10%的比例提高50%,达到15%^[16]。未来,国内汽、柴油的市场需求依然十分旺盛,这使得我国运输燃料生产用油与化工生产用油在数量平衡上存在较难调和的矛盾。捉襟见肘的石油资源,必须优先用于生产难以大规模替代的交通运输燃料,用于石化生产用油的增长比例必然十分有限。要降低对进口石油的依赖程度以确保国家的能源安全,须通过技术革新提高现有石油资源的烯烃的产出率,或是采用新的能源途径生产低碳烯烃。

1.1.2.2 高丙烯需求的市场格局

近年随着乙烷与丙烯需求的增加,丙烯/乙烯需求比呈上升趋势。2010年,全球乙烯的需求约为123Mt,丙烯的需求约为84.2Mt,丙烯/乙烯需求比上升到0.68,高于2000年的0.56。CMAI预计,今后全球丙烯需求的增速仍将高于乙烯。

丙烯作为蒸汽裂解和催化裂化过程的副产物,供应不稳定,在很大程度上受乙烯和汽、柴油生产的制约。我国催化裂化装置的主要任务仍是保证运输燃料的生产,对于解决丙烯的强劲需求问题仍是杯水车薪。由于蒸汽裂解属于非催化的自由基热裂解过程,乙烯与甲烷产率高,但丙烯收率低。以石脑油为原料,丙烯/乙烯产出比为0.40~0.57^[17],低于丙烯/乙烯的需求比。虽然中东与北美乙烷装置仍在扩能,但是是以乙烷、丙烷等轻烃为原料,其丙烯/乙烯的比仅为0.024~0.41,远低于丙烯/乙烯的需求比,因此很难通过单纯的蒸汽裂解扩能来满足强劲丙烯的市场需求。

近20年来,虽然烯烃歧化、丙烷脱氢和 $C_4 \sim C_8$ 烯烃裂解等一些增产丙烯的技术实现了工业应用,但这些技术增产丙烯的量依然非常有限。据统计,2010年,这些增产丙烯的方式生产丙烯的比例仅为9.5%^[17]。因此,未来丙烯供应的紧张状况仍将持续,这为采用催化途径增产乙烯、丙烯的技术的开发与工业化提供了难得的机遇。

1.1.2.3 国内外市场竞争加剧

近年来,我国的经济一直保持平稳快速发展的态势。即使在2009年国际金融危机的冲击下,国内石化产品需求仍保持了高速增长的趋势,这使得我国市场成为全球跨国石化企业争夺的焦点。西方跨国石化巨头拥有的资源、技术、规模及管理的整体优势,而且发达国家国内市场又已经饱和,导致其很多石化产品大量倾销到亚洲地区,主要是中国。

中东地区拥有极其丰富的油气资源,其裂解原料为天然气副产的轻烃,价格非常低廉且波动较小,乙烯生产成本仅为我国石脑油生产乙烯成本的20%~30%。中东的乙烯制品大量出口到东北亚地区,使得亚洲地区的乙烯装置的开工率比2009年下降3.6%,达到87.8%。该区域已经开始替代北美,成为全球低碳烯烃及衍生物的生产中心,而中东凭借其原料和规模优势,以低廉的价格向亚洲地区倾销其产品。今后,随着中东地区巨大的乙烯产能的释放,这种超量的低价倾销将对我国低碳烯烃及衍生物生产形成强大的市场冲击。

1.1.2.4 节能减排任重道远

蒸汽裂解是高能耗过程,也是石化行业的能耗大户。通过应用先进技术和推进精细化管理,我国蒸汽裂解装置的综合能耗和主要污染物排放均呈现下降态势。与世界先进水平相比,目前中国石化单位高附加值产品净能耗平均值已达到第一群组水平。我国的石油和化学

工业排放的污染物中, 废水、废气、废固分别居全国工业行业第 1 位、第 4 位和第 5 位, COD、氮氧化合物、二氧化硫等主要污染物排放也均位于工业部门前列。要做到增产不增污, 保持行业的继续稳定发展, 仍面临较大的困难, 任务依然艰巨。

1.2 低碳烯烃制备技术的演变及发展

1919 年 UCC(美国联合碳化物)公司开发了乙烷、丙烷(来自天然气回收)裂解制乙烯的方法。基于 Linde 公司开发的从裂解气中分离乙烯的方法, 1923 年美国的 UCC 公司建成了全球第一套热裂解制乙烯装置, 这可以看作是全球乙烯产业的元年。1941 年陶氏化学公司从烃类裂解产物中分离出丁二烯作为合成橡胶的单体。1943 年又建立了丁烯催化脱氢制丁二烯的大型生产装置^[18]。至此, 低碳烯烃制备的工艺技术基本形成。

纵观低碳烯烃制备技术的演变和发展历程, 可将其划分为三个阶段。第一阶段, 形成以管式炉蒸汽裂解技术为主导的、以石脑油或油田轻烃为原料、制备低碳烯烃的热裂解工艺阶段; 第二阶段, 以催化技术为核心、基于石油炼制路线的制备低碳烯烃的多种途径并存的阶段; 第三阶段, 大力开发以煤、天然气以及生物质为原料催化转化制备低碳烯烃的阶段。下面将依次介绍低碳烯烃制备技术的发展历程。

1.2.1 低碳烯烃制备技术第一阶段

自 20 世纪 20 年代起, 随着低碳烯烃需求的增大, 轻烃裂解无法满足市场对烯烃的强劲需求, 裂解原料开始向重质化方向发展。20 世纪 60 年代初开始大量使用石脑油, 开发了液体烃裂解技术, 之后裂解原料又扩大到煤油、轻柴油以及加氢汽油。随着原料的重质化, 乙烯收率有所降低, 副产丙烯、碳四、芳烃(BTX)的比例相应增大。

石油烃高温裂解先后发展了多种方法, 如蓄热炉裂解、流动床裂解以及管式炉裂解。蓄热炉裂解是以蓄热砖为热载体使石油烃高温裂解的技术, 采用的是反应-再生间歇操作。该技术于 20 世纪 50 年代初工业化, 用于轻烃或石脑油高温裂解制取乙炔并联产乙烯。由于该法存在污水量多、裂解收率低以及能耗大等诸多缺点, 因此, 70 年代被淘汰。流动床裂解技术是基于催化裂化(FCC)工艺开发的烃类裂解技术, 曾用于重质油裂解, 如 TPC 法、K-K 法以及 Lurgi-Ruhrgas 砂子炉法。该法存在能耗大、裂解温度受限、停留时间长以及收率低等缺陷, 也很难与管式炉裂解技术相竞争。

针对以上两种裂解技术的弊端, 管式炉蒸汽裂解法应运而生。1941 年第一套以炼厂气为原料的管式炉裂解工业装置, 在美国的巴吞鲁日(Baton Rouge)投产。在发生热裂解反应之前, 石油烃和水蒸气混合物首先在对流段中预热至“开始”裂解的温度, 然后输送至高温辐射管以进行高温热裂解, 产物为乙烯、丙烯、丁二烯以及芳烃等产品。蒸汽裂解技术的相关技术进展已在 1.1.1.3 小节中有所叙述, 至此不再赘述。由 20 世纪 40 年代末起至今, 管式炉蒸汽裂解技术成为世界各国广泛采用的低碳烯烃的生产方法。

1.2.2 低碳烯烃制备技术第二阶段

经过七十多年的发展, 管式炉蒸汽裂解工艺日益完善。但由于反应温度高, 导致该工艺

存在能耗大、对炉管材质要求高、需定期清焦、需严格控制原料中的烯烃和芳烃含量以及丙烯收率低和乙烯与丙烯比例调节弹性小等诸多不足。受热裂解反应机理限制,该工艺所存在的不足是难以通过自身的技术改进得以解决的。为此,国内外众多研究者和机构一直努力寻求替代该工艺的低碳烯烃的生产途径。

催化技术是石油化工的核心技术。应用催化技术可有效控制反应方向,显著提高反应速率,提高原料利用率,降低过程能耗。自20世纪60年代以来,国内外大型石化公司与研究机构基于催化技术,开发利用拓展原料、蒸汽裂解或FCC副产低值原料制备烯烃的新工艺,这即是低碳烯烃制备技术演变与发展的第二阶段。其中石脑油催化裂解、烯烃歧化和低碳烷烃脱氢技术将在1.3中加以详细介绍。

1.2.2.1 FCC 工艺改进

FCC 工艺改进用于增产烯烃(乙烯、丙烯以及丁烯),尤其是丙烯,可从工艺与催化剂两方面着手。工艺参数的调整,主要是在于采用高苛刻度的操作条件,如高温、大剂油比以及掺入较高比例的水蒸气降低烃分压,从而达到提高原料的转化深度、抑制氢转移反应以及增加低碳烯烃收率的目标。FCC 工艺的改进还体现在采用高效的反应器与反应流程的优化,如采用提升管反应器、多(根)段式提升管反应操作以及反应器的组合等方面。在此基础上,辅以具有高择形性的分子筛催化剂,可实现烯烃产率的最大化。不同工艺的增产丙烯的数据可见表1-1。

表1-1 增产丙烯 FCC 工艺特征

工艺	专利商	丙烯产率/%	应用
DCC	Sinopec	14~23	工业化,剂油比7~12
CPP	Sinopec	18~24	工业化
HS-FCC	日本能源, 沙特 Aramco	17~25	工业化,下行式反应器,高剂油比
INMAX	Indian Oil Co.	12~25	剂油比15~25, 10kt/a 运行
MAXOFIN	KBR, EXXON	15~25	工业化
PetroFCC	UOP	14~23	工业化

中国石化石油化工科学研究院(RIPP)的DCC工艺已经有国内外多套工业装置应用^[19],典型的工艺条件为530~582℃,10%~30%蒸汽,可分为多产丙烯的DCC-I与多产异构烯烃的DCC-II两种操作模式。DCC-II采用了提升管和密相流化床反应器组合工艺,增加了反应床层体积,因而能满足加工掺渣裂解的需要。DCC-II的典型反应结果,在560℃,丙烯的产率为24%,裂解液化气中的丁烯浓度大于33%,异丁烯的浓度约6%~7%。DCC工艺还包括MGG、ARGG以及MIO技术。

根据FCC过程的不同,选择的工艺条件也会有所不同。多产丙烯,需要较高的反应温度与剂油比以及较长的停留时间。而生产低烯烃含量汽油,则需要较低的反应温度、较高的剂油比以及较长的停留时间。因此,为了保证汽油的生产,FCC增产丙烯很难在单一的提升管或者下行反应器中同时得以满足。因此,采用“分区反应”的思路,可兼顾汽油与丙烯生产的需要,使每一种反应都在最合适的工艺条件下进行,如多段(根)提升管工艺。国内外很多研究机构与公司开发了增产低碳烯烃的多段(根)提升管工艺,有Mobil与KBR公司的MAXOFINTM工艺^[20],UOP公司的PetroFCC工艺^[21]和LOCC工艺^[22],Axens/Shaw公司的