

行政院國家科學委員會
八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

裂解異丁烷以同時增產異丁烯與丙烯之
製程研究

中華民國 89 年 1 月

裂解異丁烷以同時增產異丁烯與丙烯之 製程研究

期末報告

計畫編號：NSC 88-CPC-E-032-017

執行期間：88年4月1日至88年12月31日

計畫主持人：陳錫仁

共同主持人：韓光榮

中文摘要

以異丁烯為原料與甲醇反應生成的甲基第三丁基醚 (MTBE)，為目前汽油中所摻配的重要含氧油料。隨著環保意識抬頭與汽油的無鉛化促使 MTBE 辛烷值提昇劑需求量大增，連帶使異丁烯的需要量增加。另一方面，隨石化工業的發展丙烯的需求量與日俱增，這種需求僅次於乙烯的石化基本原料，由於過去丙烯的產製可說是伴隨乙烯的聯產物，所以丙烯產量不高，因此增產丙烯有其必要性。異丁烷因其分子結構關係，在碳氫油料中最能兼顧到異丁烯與丙烯的聯產；熱裂技術是目前石化工業產製烯烴的主要方法。異丁烷是具有相當吸引力的裂解進料因為除異丁烯外，異丁烷裂解尚可得到丙烯。本計畫提出以異丁烷為裂解進料，便是以同時增產異丁烯與丙烯為目的，針對裂解爐反應器提出數學模式以驗證增產異丁烯與丙烯之學理可行性，模式中考慮異丁烷裂解主要反應的動力學、管式反應器內各裂解氣成份之質量結算、反應器內的能量結算、以及反應器熱傳遞現象(包括裂解爐的輻射與爐管的熱傳導、熱對流)，模式中亦考慮機械能均衡以求模式之完整性。透過此數學模式的建立，配合數值分析與模擬，以期對異丁烷裂解後產物的分佈有合理的預測。此外，藉此模式亦探討最適產率之操作變數。

關鍵字：熱裂；裂解爐；丙烯；異丁烷；異丁烯；甲基第三丁基醚

ABSTRACT

Isobutene and methanol react to form methyl tert-butyl ether (MTBE). It is an important oxygenated gasoline with high octane number. At present the market requirements of MTBE are skyrocketing as a result of environmental consciousness and lead phase out. Due to the rapidly growing demand for propylene, there may be a need for producing more propylene in the petrochemical industry. Isobutane is an attractive feedstock for cracking because isobutene is also produced in addition to propylene. The pyrolysis technique is a prime method for production of olefins in the petrochemical industry today. The molecular structure of isobutane tends to produce high yield of isobutene and propylene among most of hydrocarbon feedstocks. This project deals with a mathematical model of the cracking reactor in an attempt to substantiate the feasibility of simultaneously enhancing throughput of isobutene and propylene. In the model, isobutane reaction kinetics, material/energy balance of cracked gases, heat transfer mechanisms such as radiation in the cracking furnace, heat conduction and convection of tube, pressure drop across the tubular reactor are all considered. The model leads to a set of nonlinear ordinary differential equations, including thirteen cracked-gas mass balances plus overall energy and pressure drop differential equations. By means of the model, we are able to solve and predict product distribution in the exit coil numerically. In addition, we can take advantage of this model by selecting proper operating parameters and thus obtain optimal product yields.

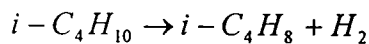
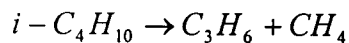
Keywords: pyrolysis; cracker; isobutane; propylene; isobutene; MTBE

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
目 錄	iii
第一章 緒論	1
第二章 研究方法	3
第三章 裂解理論	6
3.1 裂解過程伴隨之化學變化.....	6
3.2 影響裂解產物分佈之因素.....	7
第四章 異丁烷裂解爐之數學模式.....	10
4.1 模式建立.....	10
4.2 結果與討論	16
第五章 異丁烷裂解產率模式之建立.....	33
5.1 產率模式	33
5.2 單變數產率的最適模式	36
5.3 多變數產率的模式.....	37
第六章 結論與建議	49
誌謝	52
參考文獻	53
附錄一	55
附錄二	64

第一章 緒論

目前石化工業製造烯烴主要以熱裂 (pyrolysis) 方式獲得，所謂熱裂解是指油料蒸汽裂解，係將碳氫化合物進料加入適當比例的稀釋蒸汽 (dilution steam) 給予強烈加熱，利用其高溫不穩定、易分解、斷鏈的原理，而分裂成多種產品的製程。由於裂解後的產品以乙烯、丙烯等輕質烯烴為大宗，另外尚有甲烷氣、氫氣、芳香烴、裂解汽油等。因此，熱裂解工場也稱烯烴工場。異丁烷因其分子結構關係，在碳氫油料中最能兼顧到丙烯與異丁烯的聯產。異丁烷是具有相當吸引力的裂解進料，異丁烷裂解主產物丙烯、異丁烯是由兩個平行的初級分解反應，即去甲烷反應 (demethanization reaction) 與脫氫反應 (dehydrogenation reaction) 所生成：



以異丁烯為原料與甲醇反應生成的甲基第三丁基醚 (MTBE)，為目前汽油中所摻配的重要含氧油料。隨著環保意識抬頭與汽油的無鉛化促使 MTBE 辛烷值提昇劑需求量大增，連帶使異丁烯的需要量增加。另一方面，隨石化工業的發展丙烯的需求量與日俱增，這種需求僅次於乙烯的石化基本原料，由於過去丙烯的產製可說是伴隨乙烯的聯產物，所以丙烯產量不高，因此增產丙烯有其必要性。異丁烷因其分子結構關係，在碳氫油料中最能兼顧到異丁烯與丙烯的聯產。隨石化工業的發展丙烯的需求量與日俱增，這種僅次於乙烯的石化基本原料，主要用途在於製造聚丙烯 (polypropylene)、丙烯晴 (acrylonitrile)、環氧丙烷 (propylene oxide)、異丙醇 (isopropanol)、異丙苯 (cumene)、氯丙烯 (allyl chloride) 等一系列的

石化中間原料。由於過去丙烯的產製是伴隨乙烯的聯產物，裂解進料並非針對丙烯生產而來，所以丙烯產率不高，因此獨立於乙烯以生產丙烯為主的製程可能有其必要性。

此計畫提出以異丁烷為裂解進料，便是以同時增產異丁烯與丙烯為目的，針對裂解爐反應器提出數學模式以驗證增產異丁烯與丙烯之學理可行性，模式中考慮異丁烷裂解主要反應的動力學、管式反應器內各裂解氣成份之質量結算、反應器內的能量結算、以及反應器熱傳遞現象（包括裂解爐的輻射與爐管的熱傳導、熱對流），模式中亦考慮機械能均衡以求模式之完整性。透過此數學模式的建立，配合數值分析與模擬，以期對異丁烷裂解後產物的分佈有合理的預測。此外，藉此模式亦探討最適產率之操作變數。

第二章 研究方法

1990 年美國公佈空氣清淨法案(Clean Air Act Amendments, CAAA), 規範新配方汽油中必須添加含氧油料(oxygenated gasoline)、降低雷氏蒸氣壓(Reid vapor pressure)及降低苯含量等。自此含氧油料的增產與供需平衡即成為全世界煉油/石化業的重要課題；含氧油料主要為甲基第三丁基醚(MTBE)、第三戊基甲基醚(TAME)、乙基第三丁基醚(ETBE)等。以異丁烯為原料與甲醇反應生成 MTBE，為目前汽油中所摻配的最重要含氧油料；隨著環保意識抬頭與汽油的無鉛化促使 MTBE 辛烷值提昇劑需求量大增，MTBE 摻入汽油中除可提高辛烷值外，更可提高汽油中氧的濃度，使燃燒更為完全。欲增產 MTBE 則必須增加其原料異丁烯的來源，一般而言，欲增產原料異丁烯，可藉異丁烷脫氫、第三丁醇脫水、正丁烷異構化成異丁烷再脫氫、正丁烯異構化或改變「觸媒裂解」(FCC)操作模式以增加烯烴產量。其中異丁烷脫氫與烷類異構化已有商業化製程，係目前增產異丁烯的主要方法之一，唯其生產成本較高；另外由正丁烯異構化成異丁烯亦是途徑之一，可充份利用原 MTBE 工場未反應的正丁烯轉化成高價的異丁烯，亦是極有潛力的新製程(楊鴻銘等, 1994)。美國 Bio Clean Fuel Inc. 發展出僅以丁烷為進料同時生產 MTBE 及 ETBE，此法係將穀物發酵成乙醇並將丁烷轉成異丁烷，然後脫氫得異丁烯；製程中利用捕集發酵的 CO_2 廢氣並與來自脫氫步驟的 H_2 合併產製甲醇，然後再以傳統方式生產 MTBE 與 ETBE。

此計畫提出以異丁烷為裂解進料，係以同時增加異丁烯與丙烯之產能為目的，研究中針對裂解核心部份，即裂解爐提出數學模式，模式中考慮異丁烷裂解主要反應的動力學、管式反應器內各裂解氣

成份之質量結算、反應器內的能量結算、以及反應器熱傳遞現象(包括裂解爐的輻射與爐管的熱傳導、熱對流)；此外，模式中亦須考慮機械能均衡以求模式之完整性。透過此數學模式的建立，配合數值分析的模擬，以期對異丁烷裂解後其產物的分佈有合理的預測。至於異丁烷的進料來源可考慮由丁烷轉成異丁烷、或由煤裂製程之四碳烯烴(FCC/C4)的 raffinate 取得。

烯烴工場生產烯烴的原料，按密度可分成輕質與重質原料，乙烷、丙烷、丁烷、液化石油氣 (LPG) 視為輕質原料，輕油(naphtha)、製氣油(gas oil)、煤油、柴油等屬重質原料。由於裂解後產品分佈情況與進料成份有相當的差異性，至於採用何種原料，則需考慮國家天然資源與生產何種烯烴為主，目前國內裂解工場以輕油、製氣油為原料，進行乙烯、丙烯、丁二烯與芳香烴的聯產。烯烴裂解工場是個設備相當龐大複雜的工廠，其主要單元包括碳氫物料裂解、裂解流出物的驟冷、裂解氣體的壓縮與烯烴在低溫分餾系統之回收與提純四大單元，尤其是裂解爐(cracker)部份，可說是整個烯烴工場的核心，裂解物料從進入裂解爐反應到離開反應區被迅速驟冷，其反應時間相當短暫，可以說在瞬間就決定了產物的分佈，因此如何設計出高效能的裂解爐，使其能在如此短暫時間內吸收足夠熱量進行裂解反應，以及如何適當控制裂解爐的操作條件下，以得到最佳的產品分佈是當今烯烴工場重要課題。對於裂解工場的裂解爐部份，其設計與操作變數主要有：進料組成、輻射區爐管物料的滯留時間、裂解爐管出口溫度、及稀釋蒸汽與碳氫油料的重量比等。進料組成是影響烯烴產物分佈的重要因素之一，滯留時間對裂解爐的設計亦是一個非常重要的考慮因素，然而對操作者而言則不是一個主要因素。稀釋蒸汽與碳氫油料重量比的改變，目的並非用來改變滯留時

間，而是用來改變碳氫化合物在反應爐管內的分壓、延緩爐管結焦與提供蒸汽潛熱。此外，裂解溫度則是改變反應激烈度的重要因素。

本研究係針對裂解核心部份，即裂解爐提出數學模式以驗證同時增產異丁烯與丙烯的學理上可行性，模式中考慮異丁烷裂解主要反應的動力學、管式反應器內各裂解氣成份之質量結算、反應器內的能量結算、以及反應器熱傳遞現象(包括裂解爐的輻射與爐管的熱傳導、熱對流)；此外，模式中亦須考慮機械能均衡以求模式之完整性。透過此數學模式的建立，配合數值分析的模擬，以期對異丁烷裂解後其產物的分佈有合理的預測。

影響裂解爐出口產物分佈的操作變數雖多，但其中最重要的變數，仍是裂解爐出口溫度(COT)。其它影響主產物產率的變數尚有異丁烷質量流率、碳氫化合物裂解進料溫度、稀釋蒸汽與碳氫化合物裂解進料比 (S/H)、裂解爐出口壓力(COP)等。此研究擬考慮 COT、S/H 與 COP 三個操作變數,利用統計迴歸分析建立產率與系統操作變數的定量關係。

至於異丁烷的進料來源可考慮由丁烷轉成異丁烷、或由煤裂製程之四碳烯烴(FCC/C4)的 raffinate 取得。一般而言，輕油裂解工場含有八至十個裂解爐，其中一個裂解爐為迴流的乙烷使用，一個裂解爐進行除焦工作，因此進行異丁烷裂解時可保留一個裂解爐或採共裂(co-cracking)方式。

第三章 裂解理論

3.1 裂解過程伴隨之化學反應

任何的碳氫化合物在其受熱之後，當溫度到達某一程度時，其分子結構便會開始裂解。然而此種裂解過程相當複雜，其複雜的程度隨裂解物料成份種類的增加而增加，亦隨碳氫化合物分子量或含碳數的增大而增加，另外也隨反應轉化率的提高而增加。烴類在高溫條件下(600-850°C) (Froment, 1992)進行裂解，不僅原料本身發生多種反應，而生成的生成物也能繼續反應，其中既有平行反應又有串連反應，包括脫氫、斷鍊、脫烷基、聚合、結焦等反應過程，彼此交叉進行，因此烴類裂解過程的化學反應是相當錯綜複雜的。對此複雜的化學反應過程可簡化成兩個反應階段，反應的第一個階段稱為初級反應 (primary reaction)，反應的第二階段稱為二級反應 (secondary reaction)。所謂初級反應是指碳氫化合物以自由基連鎖反應分解成甲烷、氫氣與目的產物如乙烯、丙烯等低級烯烴為主的反應；而二級反應則指消耗目的產物，使其繼續反應轉化為炔烴、二烯烴、芳烴甚至結焦的反應。當初級反應的生成物濃度達到某一定量時即進行二級反應，二級反應主要包括下列幾種反應：(1)初級反應所生成的烯烴進一步裂解。(2)烯烴類進行加氫 (hydrogenation)及脫氫(dehydrogenation)反應，生成石臘烴(paraffins)、雙烯烴(diolefins)及炔烴 (acetylenes)。(3)二烯烴聚合反應生成芳香烴。(4)由反應生成的香烴或來自原料的芳香烴進行脫氫縮合成多環芳烴。(5)各烴類在高溫條件下，若停留時間足夠長，都是不穩定的，有完全分解為碳和氫的趨勢。由此可知，初級反應是生成目的產物的主反應，而二級反應的發生不僅造成主產物的損耗，而且浪費原料又會生成焦炭，導致設備或爐管阻塞影響正常生產，是不希望發生的副反應。因此，