

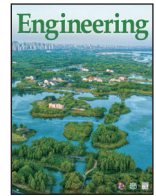


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Green Industrial Processes—Article

## 氧化还原氧化裂解石脑油制乙烯的过程模拟与分析

Vasudev Pralhad Haribal<sup>a</sup>, Yun Chen<sup>a,b</sup>, Luke Neal<sup>a</sup>, Fanxing Li<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695-7905, USA

<sup>b</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 December 2017

Revised 26 January 2018

Accepted 3 August 2018

Available online 10 August 2018

#### 关键词

乙烯  
石脑油裂解  
过程强化  
化学循环  
过程模拟

### 摘要

石脑油热裂解制乙烯 ( $C_2H_4$ ) 是一种能源密集型工艺 (每吨  $C_2H_4$  高达 40 GJ 热量), 会形成大量焦炭和氮氧化物 ( $NO_x$ ), 而且每产生 1 kg  $C_2H_4$  就有 1.8~2 kg 的二氧化碳 ( $CO_2$ ) 排放量。我们提出了石脑油氧化还原氧化裂解 (redox oxy-cracking, ROC) 的替代方法。在该两步法中, 石脑油裂解产生的氢气 ( $H_2$ ) 首先在氧化还原催化剂的作用下与其晶格氧选择性地燃烧。随后氧化还原催化剂被空气再次氧化并释放热量, 以满足裂解反应对热量的需求。这个强化过程减少了附加能量的消耗以及  $CO_2$  和  $NO_x$  的排放。此外, 由于  $H_2$  的选择性燃烧,  $C_2H_4$  和丙烯 ( $C_3H_6$ ) 的形成可以被增强。在本研究中, 我们基于最近开发氧化还原催化剂的实验数据, 使用 ASPEN Plus<sup>®</sup> 模拟 ROC 工艺。与传统的石脑油裂解相比, ROC 工艺可将能耗和  $CO_2$  排放量降低 52%。该工艺的上游部分少消耗约 67% 的能量, 同时每千克石脑油原料多产生 28% 的  $C_2H_4$  和  $C_3H_6$ 。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

乙烯 ( $C_2H_4$ ) 是最重要的有机材料之一, 它被用作生产纤维、塑料和其他化学品的结构单元。2014 年全球  $C_2H_4$  产能约为  $1.48 \times 10^8$  t, 比过去 10 年增长 32% [1]。目前,  $C_2H_4$  几乎完全通过气态和液态烃原料如乙烷 ( $C_2H_6$ )、石脑油和瓦斯油的蒸汽裂解来生产。由于其高吸热性和复杂的产物分离步骤, 蒸汽裂解是化学工业中能量密集程度最高的工艺之一。虽然  $C_2H_6$  是美国和中东地区最常见的裂解原料, 但欧洲和亚太地区生产的  $C_2H_4$  80% 以上来自石脑油 [2,3]。

石脑油是烃类的混合物, 沸点范围为 30~200 °C。在石脑油基蒸汽裂解工艺中, 首先将石脑油进料到加热炉的对流部分以进行预热和蒸发。在加热炉辐射段的高温 (750~900 °C 或更高) 下, 石脑油在没有催化剂的情况下裂解成较小的分子。在自由基的反应下形成气态轻质烯烃 [4,5]。蒸汽裂解高度吸热, 需要大量的外部热量输入。在复杂的裂解反应方案中不可避免的焦炭沉积意味着另一个重大挑战。用蒸汽稀释原料减少了焦炭形成的倾向。然而, 裂解炉仍然需要定期关闭并用空气再生以避免焦炭的积聚。由蒸汽的使用和定期停机的需要造成的附加能耗导致资本和运营成本增加 [6,7]。从能量消

\* Corresponding author.

E-mail address: [linjin@tsinghua.edu.cn](mailto:linjin@tsinghua.edu.cn)

耗的角度来看,热解部分约占石脑油蒸汽裂解装置所需总工艺能量的2/3,并导致总能量损失约3/4[3]。此外,由于需要燃烧含碳燃料以满足附加能量的需求,该过程会产生大量二氧化碳(CO<sub>2</sub>)。因此,亟需解决这些蒸汽裂化缺点的新技术。

使用非均相催化剂氧化裂解石脑油是个不错的选择[8-10]。然而,烯烃的高反应活性使确定合适的高选择性催化剂成为巨大挑战[11]。此外,分离含氧副产物还存在额外的困难[6]。含有氧气(O<sub>2</sub>)和燃料的气态混合物的可燃性也存在安全问题。过热点可能是由碳氢化合物过氧化成一氧化碳(CO)和CO<sub>2</sub>,降低了产物选择性造成的[3,12,13]。目前的研究调查了在无氧环境中石脑油转化的两步工艺,即氧化还原氧化裂解(redox oxycracking, ROC)。第一步包含在复合氧化物催化剂中用活性晶格氧选择性地氧化由己烷裂解产生的氢气(H<sub>2</sub>)。氧化还原催化剂微粒在高温下进入反应器,提供显热以补偿裂解反应的吸热性。同时,在该步骤中催化剂被还原。还原的催化剂随后被氧化、再生并在气体中再次加热以完成氧化还原回路。石脑油转化步骤中不存在气相氧,有可能:①抑制非选择性反应途径;②减少潜在的安全隐患[13-15];③通过消除空分装置并提供更严格的温度控制,以减少附加能量的损失[16]。整个过程还大大降低了能耗,从而降低了氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和CO<sub>2</sub>的排放。尽管它比蒸汽裂解和常规氧化裂解更具优势,但是这种新颖的ROC方法尚未被详细研究。

我们最近报道了一种与ROC操作原理类似的化学循环-氧化脱氢方法,用于C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>制C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[17,18]。氧化还原催化剂的发展、性能、反应机理和整体工艺效率[17-19]已有所研究。不过,这些研究仅限于C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>转化。用VO<sub>x</sub>/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶格氧将正己烷氧化裂解成烯烃的研究显示,在30%的正己烷转化率下,烯烃选择性高达60%[11]。在存在气态氧的己烷氧化裂解反应里,溶胶-凝胶法制备的Li/MgO的性能也已被证实,该反应具有28%的己烷转化率和60%的轻质烯烃选择性[8]。相同学者还研究了一种集成的等离子体-Li/MgO系统,以改善己烷在500 °C的较低温度下的氧化转化[9]。尽管等离子体的整合对降低操作温度有效,但轻烯烃产率仍仅限于35%左右。总的来说,现有的氧化裂解方法已证明烯烃产率相对较低(<35%)。此外,通过化学循环方案对石脑油的氧化裂解的研究是有限的。

当前的研究进行了详细的过程模拟和分析,以研究

ROC工艺的性能。在模拟中使用了从掺碱混合氧化物组成的新型氧化还原催化剂获得的实验数据[20]。在实验室规模的反应器中实现了79%的单程己烷转化率和61%的轻烯烃选择性。实验结果被用于过程模拟,并将ROC工艺的性能与最先进的石脑油蒸汽裂解工艺进行了比较。运用ASPEN Plus®,研究了反应器和工艺条件的影响(ASPEN Plus®用于己烷裂解和ROC工艺的流程分别在补充文件的图S1和图S2中给出)。详细的过程分析验证了ROC工艺的潜在优势。与蒸汽裂解工艺相比,ROC参考案例(79%石脑油转化率)上游部分的净能量需求被证明低了67%,并且需要的压缩工作减少了25%。与传统的裂解工艺相比,这些指标的减少使总能量需求下降52%并且相应减少了CO<sub>2</sub>排放。

## 2. 工艺描述

石脑油的成分会随其来源和提炼条件而变化。它是一种复杂的烃混合物,从直链烷烃到芳香烃均有涉及。石脑油的主要成分之一是正己烷。反应(1)是一个典型的正己烷生成C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的裂解反应。石脑油除了具有高吸热性外,其蒸发的热量消耗也很可观,在298 K时,正己烷的汽化焓为359 kJ·kg<sup>-1</sup>。图1(a)展示了传统石脑油蒸汽裂解工艺的简化流程。第一步,在蒸汽条件下,已预热的石脑油在蒸汽中被热裂解。由于石脑油裂解是平衡受限的,且容易形成焦炭,所以用蒸汽作为稀释剂来提高石脑油的转化率并抑制焦炭的形成。在裂解过程中,石脑油要通过裂解炉的管子。炉子是在高温(约1000 °C)下运行的,所以裂解反应所需的热量是由燃料燃烧提供的。该炉由辐射区和对流区组成,裂解反应发生在温度高于750 °C的辐射区,而对原料的预热则发生在温度达到650 °C的对流区。产品流的温度约为800 °C,在通过传输式热交换器后,该流温度迅速下降至300~400 °C,从而避免了进一步的裂解,保留了产品的组成成分。由于产物中含有大量的重烃,安装初馏塔以除去已裂解气体中的焦油和油性物质(沸点>200 °C)。产物进一步冷却至环境温度以消除“重物”。随后进入多级压缩系统,以提高轻气态产物的压强至4 MPa左右。干燥除酸装置(acid gas removal, AGR)存在于中间压缩机阶段,因为它们需要在高压下运行。分子筛吸附器促进干燥,然后进行碱洗以去除CO<sub>2</sub>等酸性气体。防止水合物的形成是通过在碱洗前使用干燥装置[2]来完成的。



压缩流中的轻组分由精馏塔组成的分离系统中依次从重馏分中分离出来，最终产生高纯度的 $\text{C}_2\text{H}_4$ 和丙烯( $\text{C}_3\text{H}_6$ )。在序列开始时，甲烷( $\text{CH}_4$ )和较轻的组分(主要是 $\text{H}_2$ )被选择性地用脱甲烷塔(demethanizer, DM)分离。脱乙烷塔(deethanizer, DE)则从DM的底部产品中分离乙炔、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4$ 。DE的馏分与 $\text{H}_2$ 反应，将乙炔转化为 $\text{C}_2\text{H}_4$ ，然后用C2分离器进一步蒸馏生成 $\text{C}_2\text{H}_4$ 产品。 $\text{C}_3+$ 组分在DE底部退出，并在脱丙烷塔(depropanizer, DP)中进一步被纯化以分离 $\text{C}_4$ 组分。脱丁烷塔(debutanizer, DB)从DP[2]的底部分离 $\text{C}_4$ 材料、未加工的裂解汽油、 $\text{C}_5$ 材料和芳香烃。 $\text{C}_3$ 分离器在DP装置后回收宝贵的 $\text{C}_3\text{H}_6$ 。

图1(b)描述了石脑油ROC工艺。其采用反应堆-再生器方案代替能量密集型炉。ROC方案的一个实验产品分配在当前工作中投入使用，它使用的一种碱掺杂的钙锰(Ca-Mn)基氧化物，与我们以前工作[20]中所报道的相似。在ASPEN Plus®模拟中，之所以使用含有氧化钙( $\text{CaO}$ )和锰氧化物( $\text{MnO}_x$ )的氧化物混合物，是因为特定的混合氧化物在ASPEN Plus®数据库中不可用。 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 作为载氧相，通过晶格使氧参与氧化脱氢反应(oxidative dehydrogenation, ODH)。 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 在反应(2)后还原为 $\text{MnO}$ ，石脑油被转化为多种产品，而为了简洁，反应(2)将正己烷与 $\text{C}_2\text{H}_4$ 的反应描述为模型反应，其中包括 $\text{H}_2$ 燃烧生成水。在再生器中，减少的氧化还原催化剂(氧载体)通过反应(3)(具有高度放热性)补充空气。ASPEN Plus®数据库值表明，替代催化剂的反

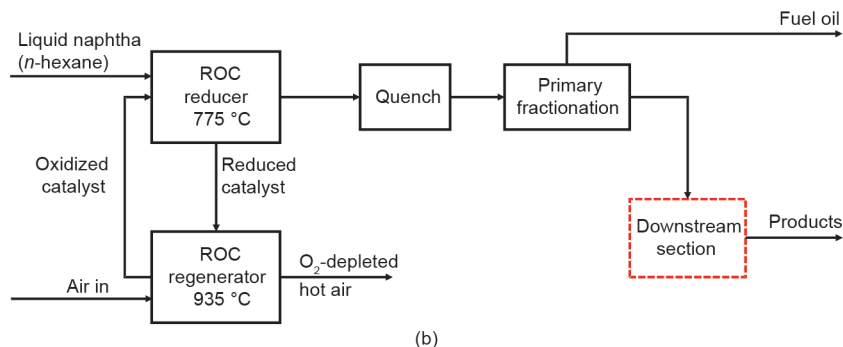
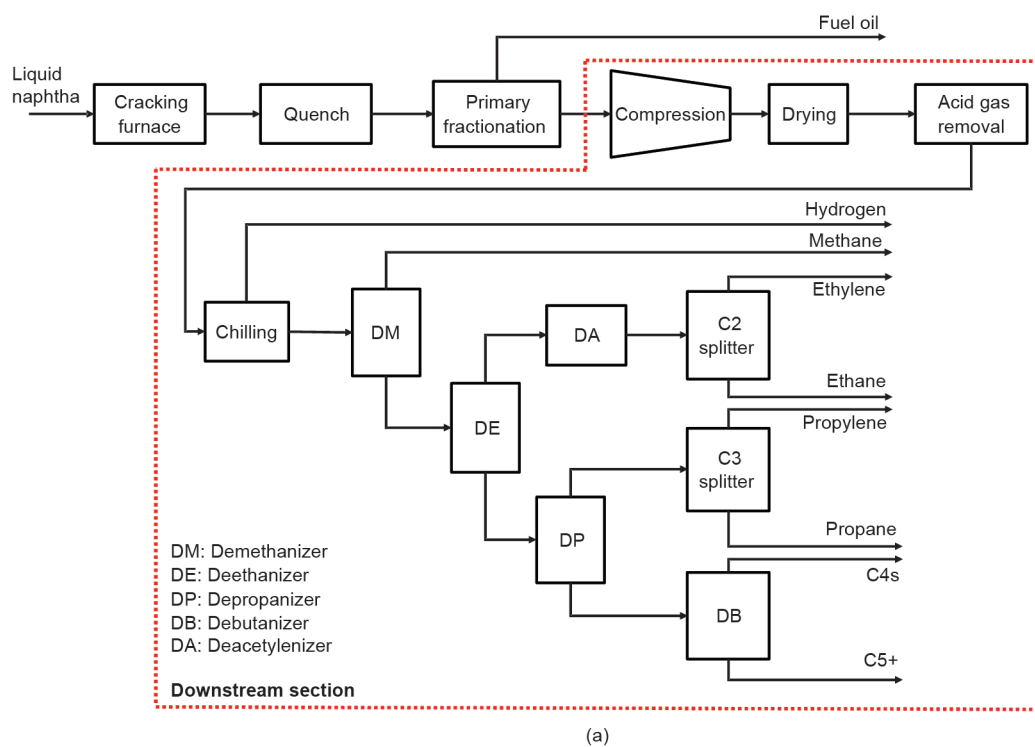
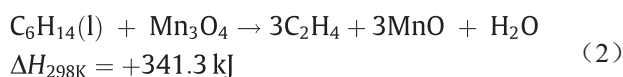


图1. (a) 石脑油蒸汽裂解工艺简化工艺方案; (b) ROC过程的简化示意图。

应热和热容量值与实际氧化还原催化剂相似。目前的工作中，减温器在775 °C和1 atm (1 atm=1.013×10<sup>5</sup> Pa)的环境中运行，而再生器在935 °C和1 atm的环境中运行。氧化还原循环是通过将再氧化粒子循环至减温器来完成的。氧化还原催化剂既提供了所需的晶格氧，又提供了ROC反应所需的热。石脑油和空气将预热到650 °C。来自再生器的热贫氧空气用于产生高压蒸汽，以补偿所附能量需求。减温器中输出的气体通过一系列类似于蒸汽裂解的下游分离装置。由于该工艺比传统的裂解工艺产生更多的CO<sub>2</sub>，因此需要一套胺洗涤装置来去除CO<sub>2</sub>。还原剂和石脑油预热所需的热量由储存在再氧化固体中的热量提供。它们的高热容量和减温器与再生器的温差(ΔT)使之变为可能。减温器是吸热的，而再生器是放热的。减温器-再生器系统是在绝热条件下运行的。裂解炉消耗占总能耗的主要部分，其被ROC反应堆所取代，能源需求也因此有所减少。接下来的部分将根据总能耗要求对ROC工艺与石脑油裂解工艺进行比较。



### 3. 模拟假设

利用ASPEN Plus®模拟器对ROC的性能进行了评估，并与石脑油蒸汽裂解进行了比较[21]。采用两种石脑油原料对裂解过程进行建模：①基于文献数据，由各种碳氢化合物组成的复杂的石脑油；②正己烷。由于正己烷是石脑油的主要成分，假如使用正己烷原料的结果

合理表示了使用复杂原料的结果，该工艺模型就可以大大简化。复杂石脑油的组成如图2所示，已经过优化用以模拟“真”石脑油。为简化模型，在ROC过程中将纯的正己烷作为石脑油的代替成分。表1总结了ASPEN Plus®的模块、属性方法和物理属性数据库，表2列出了各种工艺的碳产量。裂解结果是基于文献资料[2,22]，而ROC结果是基于我们以前的工作中发表的实验结果[20]。同时还考虑了较高的己烷转化率，假定其中97%的正己烷在ROC过程中进行了转化。正己烷裂解实验和ROC的例子表明，在ROC工艺中，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>产量增加了约30%。保持碳氧化物产量与在基础ROC情况下的产量类似，高ROC情况下C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>的产量按比例增加，总正己烷转化率为97%。其他产品的产量与基础ROC下的产量相似。本假设中高ROC情况下的产品分布在补充文件的表S1中给出。补充文件还包含有关ASPEN Plus®中的过程配置、材料流等一般信息。

干燥装置和主分馏器被建模为闪蒸柱，其中几乎所有的水与重碳氢化合物一起冷凝。为了模拟AGR单元，使用了一个分离器(Sep)，并考虑了其能耗。分离器将放在压缩机出口。模拟中使用的固体包括Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和MnO，而且为了尽可能代表实际氧化还原催化剂[20]，还添加了CaO作为惰性物质。表3列出了关键操作条件和模拟假设。

在使用复杂石脑油和正己烷为原料的两种情况下，烃类原料均在用蒸汽预热到650 °C后被引入裂解炉。每千克新鲜原料用0.5 kg蒸汽稀释。在ROC中采用相同的预热温度，但不含蒸汽稀释。在过程模拟中，包含Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的氧化还原催化剂颗粒最初被送入减温器。它们被还原并流向温度保持在935 °C的再生器，而减温器的温度在160 °C以下。在再生器中，10%的多余空气预热

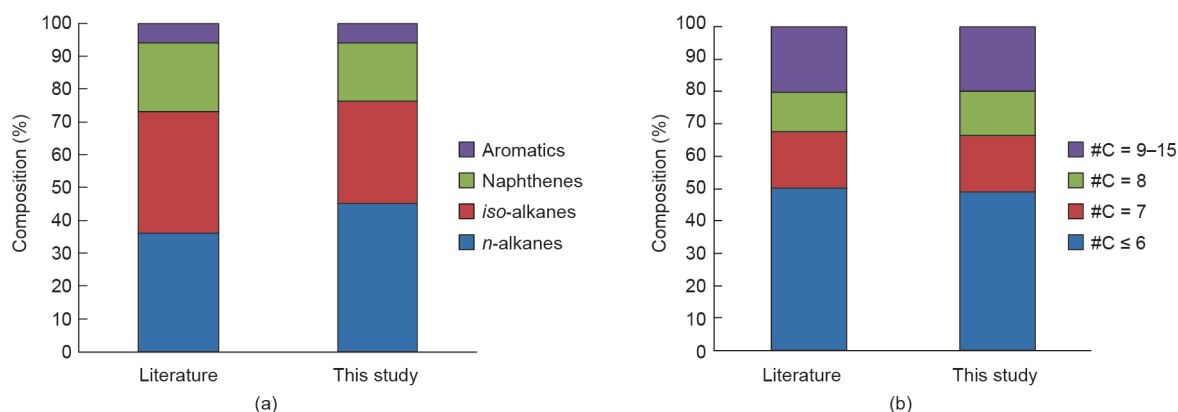


图2. 选择组合物代表复杂的石脑油。(a) 基于参考文献[2]; (b) 基于参考文献[22]。

表1 ASPEN Plus®中使用的模块、属性方法和物理属性数据库

Process simulation components		Settings in ASPEN Plus®
Stream class		MIXCISLD
Databank		PURE, AQUEOUS, SOLIDS, INORGANIC
Solid components		Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MnO, CaO
Property method		PR-BM and STEAM-TA for steam cycles
Unit operation modules	Regenerator, reducer, and deacetylenizer	RStoic
	Cracking reactor/furnace	RYield
	Pressure changers	MCompr
	Heat exchangers	Heater
	Distillation columns	DSTWU
	Separators/flash columns	Sep/Flash2

表2 调查情况中的碳产量

Component	Carbon yields (%)		
	Complex feed	<i>n</i> -hexane feed	ROC
H <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0
Methane	11.5	9.6	7.7
Acetylene	0.7	0.6	0.3
Ethylene	27.3	27.3	32.0
Ethane	3.3	2.8	2.1
Propadiene	0.8	0.7	0.0
Propylene	12.3	10.3	16.2
Propane	0.3	0.2	0.6
C4s	0.2	0.2	0.0
Butadiene	4.1	3.4	4.0
Butene	2.8	2.4	7.5
Butane	0.2	0.1	0.1
Benzene	13.3	11.2	0.2
Toluene	2.6	2.2	0.0
Xylene	1.0	0.9	0.0
Ethyl benzene	0.4	0.3	1.8
Styrene	1.3	1.1	0.0
Naphthalene	0.0	0.0	0.0
<i>n</i> -pentane	4.4	1.7	1.5
<i>n</i> -hexane	1.1	18.0	21.4
<i>iso</i> -heptane	3.1	1.7	0.0
<i>iso</i> -octane	2.5	0.8	0.0
Cyclohexane	3.2	0.8	0.0
TMB	1.1	0.9	0.0
Dodecane	2.5	3.0	0.0
CO	0.0	0.0	1.3
CO <sub>2</sub>	0.0	0.0	3.4
Naphtha conversion	82% <sup>a</sup>	82% <sup>b</sup>	79% <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Equal conversions of all the feed components were assumed listed in Table 1.

<sup>b</sup> Conversion of *n*-hexane.

到650 °C，用于在再循环到减温器进行另一氧化还原循环之前完全氧化减少氧载体[反应 (3)]。根据表2中的

表3 关键操作条件和模拟假设

Process simulation parameters	Settings in ASPEN Plus®
Ambient condition	$T = 25^\circ\text{C}$ , $P = 1 \text{ atm}$ ( $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )
Reaction assumptions	As per the carbon yield distribution in Table 3
Chemical looping reactor operating pressure	1 atm
Deacetylenizer operating pressure	25 atm
Compressor specifications	4 stage with intercooler at 25°C Isentropic efficiency of 0.72
Air feed (to the regenerator)	10% excess
Discharge temperatures to the environment	25°C
Thermal energy to steam efficiency	85%
Thermal energy to electric energy efficiency	40%

产品分布，ROC中75%的H<sub>2</sub>燃烧为H<sub>2</sub>O。

为防止进一步裂解，所有情况下气体产物的淬火降温至100 °C。从淬火中释放的热量被设定用于生产蒸汽和预热进料流。反应堆再生系统的放热性也可以产生低压蒸汽，从而降低上游的能量负荷。为了从气流中除去重烃和水，冷却气体被压缩至2.5 MPa，在100 °C时闪蒸。在目前的模型中，这个带有闪蒸柱的压缩机起着主分馏器的作用。使用四级等熵压缩机，低压流进一步压缩为42 atm[2]的压力。酸性气体的主要成分被假定为CO<sub>2</sub>，不存在硫化氢(H<sub>2</sub>S)。碱洗的能耗假定为忽略不计。对于产品流中有更多CO<sub>2</sub>的ROC，假定一个每吨CO<sub>2</sub>能耗为0.11 MW·h的胺洗涤工艺[23]。表4列出了裂解过程中下游塔的操作条件[24]。在DM中去除CH<sub>4</sub>之前，压缩气流冷却到-100 °C。这一制冷步骤通过除去大部分H<sub>2</sub>和CO减少了DM的负载。在所有情况下都假定为单程。每塔回流比固定为最小回流比的两倍。为了进行公平的比较，在这两种情况下C2分馏器的阶段

表4 蒸馏塔的细节[24]

Unit	Key components Heavy/light	Recoveries (%) Heavy/light	Reflux ratio	Pressure (MPa)		Temperature required (°C) / refrigerant
				Condenser	Reboiler	
Demethanizer	Ethylene/methane	99.90/0.50	3	2.6	2.7	-95/ethylene
Deethanizer	Propane/ethylene	99.99/0.10	0.6	1.0	1.1	-43/ethane
Depropanizer	<i>iso</i> -butylene/propylene	99.99/1.40	4.6	1.0	1.1	25/propylene
C2-splitter	Ethane/ethylene	99.00/0.06	2.7	0.4	1.1	-76/ethylene
C3-splitter	Propane/propylene	99.60/0.24	18	1.6	1.8	34/propylene
Debutanizer	Butadiene/ <i>iso</i> -butane	99.90/0.10	8.6	0.4	0.5	32/propylene

和恢复次数假定相同。DE后使用了脱乙酰器用以将DE馏出液中的乙炔氢化（参见补充文件中的表S1）。该反应中纯化H<sub>2</sub>通过变压吸附（pressure swing adsorption, PSA）获得，其运行时H<sub>2</sub>的回收率达到80%、出口纯度达到99%，以及伴随0.1 MPa[25]的降压。

为了进行过程比较，不同形式的能量（热、蒸汽和电）被转换成具有相同的热基础的形式。表3给出了用于不同能量转换的较高的热值效率。利用参考文献[26]中提供的功率-温度图，并且使用由ASPEN Plus<sup>®</sup>计算的色谱柱冷凝器和再沸器负荷来计算制冷功率。表4列出了为每个单元所选择的制冷剂。

## 4. 结果与讨论

### 4.1. 进料成分的影响

使用表2中所示的产物分布，模拟复杂石脑油和纯正己烷进料用于常规蒸汽裂化过程。图3显示了两种进料性质的相似之处。通常，石脑油裂解装置的总能量需求在每吨C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 20~40 GJ的范围内[3]。表5显示了复杂石脑油和正己烷两种进料情况下总体和单位能量分布。可以看出，纯正己烷进料的结果与复杂石脑油进料的结果非常相似。这表明正己烷可以用作适合石脑油的模型化合物，而不会影响模拟结果的准确性。图3分析了在正己烷和复杂石脑油两种进料情况下，每个部分相对于总能量需求的能量消耗。

### 4.2. 蒸汽裂解过程中的能量分布

考虑到来自复杂石脑油和正己烷进料结果的相似性，在其余研究中使用正己烷代表石脑油。ASPEN Plus<sup>®</sup>模拟石脑油裂解过程表明每吨C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的能耗为32.5 GJ。这一发现与Ren等[3]的研究结果一致，其报道的能耗范围为每吨C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 20~40 GJ。对于裂解过程，在该过程的上游部分需要78%的总能量。热气体淬灭产生高压蒸汽并回收附加能量。压缩步骤相当于总下

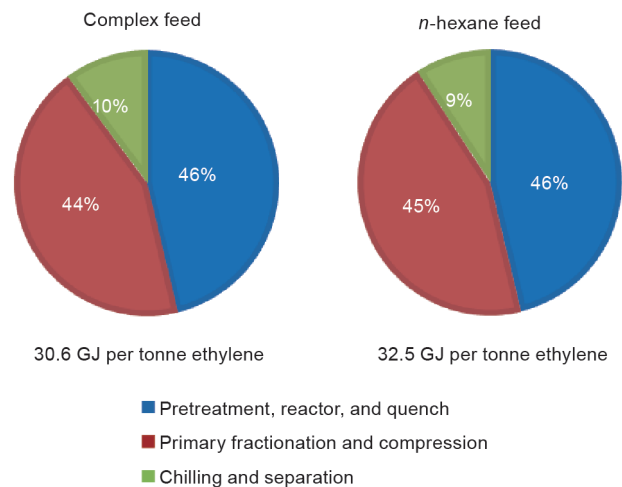


图3. 石脑油裂解的分段能量分布。

游能量消耗的57%，而DM进料制冷和C2分流器分别消耗下游能量的17%和16%，C2分离器是能量密集度最高的分离柱。

### 4.3. 过程比较

如表3所示，裂解和ROC基础情况的转化率相当。然而，ROC工艺使主要产品C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>的总产量提高了28%。图4显示了石脑油裂解过程和ROC情况的分段能量分布。表6列出了这两个过程的能量分布。裂解过程需要能量密集型炉，这占整体能源需求的27%。在ROC的情况下，炉子由减温器-再生器系统代替，该系统基于循环氧化还原反应[反应（2）和反应（3）]操作。再生器通过高放热反应（3）补充载体中的氧。离开再生器的富含氮（N<sub>2</sub>）的热空气用于产生高压蒸汽，并提供ROC工艺中上游能量。由于反应器绝热运行，因此ROC案例中的上游和总体能量需求显著降低。如表6所示，稀释蒸汽的取消进一步降低了上游（热）能量需求，将上游能量需求从裂解每吨C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 25.44 GJ降至每吨C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 8.32 GJ。与裂解相比，该上游段的能耗下降幅度最大。

压缩部分在ROC下游展现出了主要的节能效果，与

表5 复杂石脑油和正己烷进料的总体和单位能量分布 (单位:  $\text{GJ}\cdot\text{t}^{-1}\text{C}_2\text{H}_4$ )

Unit/section		Complex feed	<i>n</i> -hexane feed
Upstream	Reactor (endothermicity)	8.04	8.72
	Feed pretreatment	7.80	8.27
	Steam heat	6.85	7.19
	Quench	-8.53	-9.17
	Primary fractionation	9.68	10.44
Upstream total		23.84	25.44
Downstream	Compressor	3.66	4.03
	Demethanizer	0.40	0.45
	Deethanizer	0.00	0.00
	Depropanizer	0.16	0.14
	C2-splitter	1.16	1.13
	C3-splitter	0.49	0.40
Downstream total	Debutanizer	0.01	0.01
	Deacetylenizer	0.08	0.09
	CO <sub>2</sub> scrubbing	0.00	0.00
	PSA	0.03	0.03
	Chilling	0.79	0.74
Downstream total		6.77	7.02
Total		30.6	32.5

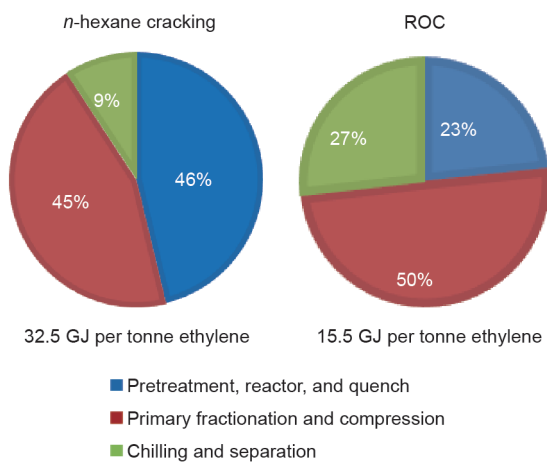


图4. 正己烷裂解和ROC的截面能量分布。

裂解相比, 由于产品气体总物质的量的减少, 在干燥的基础上比裂解减少了25%。两种情况下的总体下游能量需求大致相同。因为在ROC情况下向DM供给的质量较小, 冷却进料到DM的制冷负荷降低。总体而言, ROC过程每吨CO<sub>2</sub>捕获需要0.11 MW·h的工作量[23]。假设CO<sub>2</sub>的去除率为100%, 这相当于每吨C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 0.12 GJ (电力), 约占下游能源需求的4%。PSA装置分离每千克H<sub>2</sub>的能量需求为2.2 kW·h (电动力) [25]。ROC涉及分离较少量的H<sub>2</sub>, 导致PSA能量需求降低。在这两种情况下,

表6 能源需求的比较 (单位:  $\text{GJ}\cdot\text{t}^{-1}\text{C}_2\text{H}_4$ )

Unit/section		GJ per tonne ethylene	
		<i>n</i> -hexane cracking	ROC
Upstream	Reactor (endothermicity)	8.72	0.00
	Feed pretreatment	8.27	8.56
	Air/steam preheat	7.19	2.98
	Quench	-9.17	-7.93
	Heat released	0.00	0.00
Upstream total		25.44	4.70
Downstream	Compressor	4.03	3.02
	Demethanizer	0.45	0.38
	Deethanizer	0.00	0.05
	Depropanizer	0.14	0.16
	C2-splitter	1.13	1.18
	C3-splitter	0.40	0.53
	Debutanizer	0.01	0.00
	Deacetylenizer	0.09	0.15
	CO <sub>2</sub> scrubbing	0.00	0.30
	PSA	0.03	0.01
Downstream total		7.02	7.17
Total		32.5	15.5
HVPs (kg per kilogram ethylene)		2.5	2.0

脱C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>装置在高压 (约2.5 MPa) 和50~70 °C 的温度下操作[27]。来自DE顶部的反应气体处于非常低的温度 (约-50 °C)。较高的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>与C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>及C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>与丙烷的比率导致较高的C2和C3分流器的能量需求。总体而言, 与正己烷裂解相比, ROC案例有可能使工厂的整体能源需求减少52%, 如图4所示。出于工艺分析的目的, 我们同时考虑了C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>产品和高价值产品 (high-value product, HVP)。在这里, 我们遵循Ren等[3]对HVP的定义, 认为包括芳烃在内的所有烯烃和C5+碳氢化合物都是增值产品。图5和图6通过根据HVP规范能量需求对这两种情况进行了对比。

#### 4.4. 净需求和排放量比较

裂解和ROC工艺产生的燃料气体 (CO、CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>) 可以燃烧以满足能源要求。假设所有燃料气体都被使用, 正己烷裂解显示每吨C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>损耗5.2 GJ, 占总需求的16%。相比之下, 根据表7中的 $\Delta H_{\text{reaction}}$ 反应和基于ASPEN Plus®的可用燃料量计算, ROC工艺不需要进一步的燃料投入。在蒸汽裂解的情况下, 一部分燃油也可以燃烧, 以满足能源需求。为简化程序, 虽然燃料油可

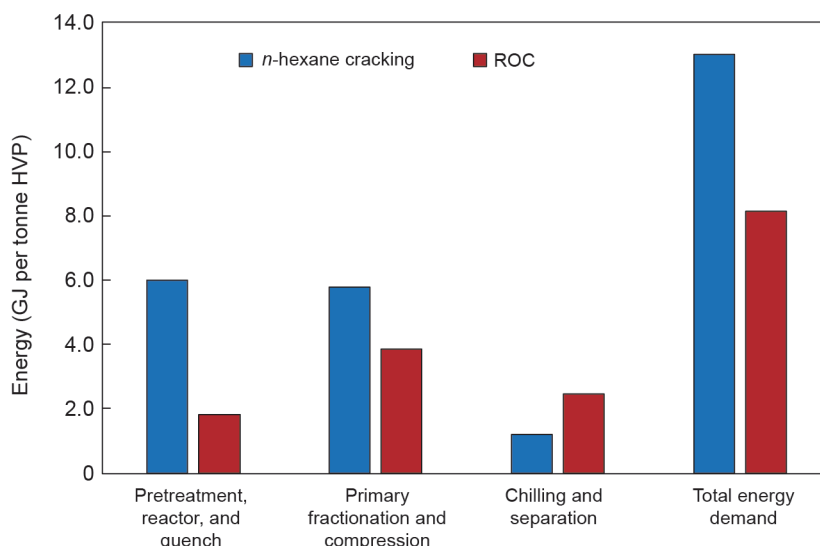


图5. 蒸汽裂解和ROC过程中能量分布的比较。HVP: 高价值产品。

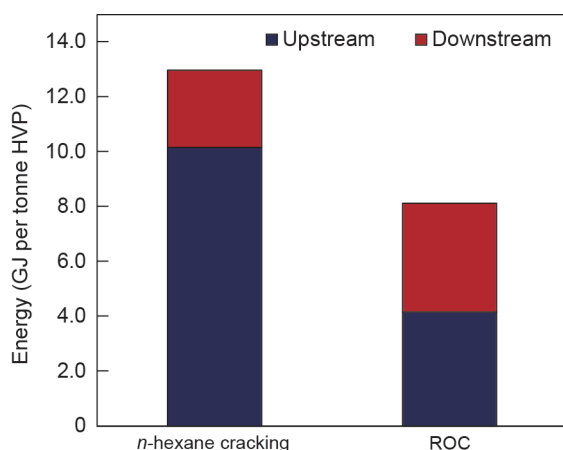


图6. 蒸汽裂解和ROC工艺的标准化能量需求（分段和整体）。

以作为提高 $C_2H_4$ 和 $C_3H_6$ 产率的原料，本研究并不考虑燃料油的循环利用情况。

本节根据生产1 t  $C_2H_4$ 所需的净能量对这两种工艺进行了比较。在此分析中，我们利用原料和产品的能量值来确定 $C_2H_4$ 生产的净能耗。这样就可以公正地比较传统工艺和ROC工艺，因为可以认为ROC的主要能量“节省”是由 $H_2$ 和烃的间接燃烧产生的。如图7所示，整个过程分为4个相关的能量流：① 正己烷原料（A流）；② 热能总需要量（B流）；③  $C_2H_4$ （主要产物）（C流）；④ 副产物燃料流出（D流）。较低的热值（lower heating value, LHV）用于燃料流，并根据产生的1 t  $C_2H_4$ 进行标准化。

与传统的石脑油裂解相比，由于更高的 $C_2H_4$ 产率，ROC工艺每生产1 t  $C_2H_4$ 少用14%正己烷，而且能量消耗较低，如图8所示。每生产1 t  $C_2H_4$ ，ROC工艺需要67 GJ的净能量供给，节省整个工艺能量消耗的39%。

表7  $\Delta H_{\text{reaction}}$  反应和副产物燃料的摩尔流量

Component input	Heat release (LHV)	
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	282 kJ·mol <sup>-1</sup>	
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	800 kJ·mol <sup>-1</sup>	
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	239 kJ·mol <sup>-1</sup>	
Fuel oil (heavy hydrocarbons)	43.3 MJ·kg <sup>-1</sup> (Cracking) 45.0 MJ·kg <sup>-1</sup> (ROC)	
Component output	Cracking (mol per mole $C_2H_4$ )	ODH (mol per mole $C_2H_4$ )
CO	0	0.085
$CH_4$	0.718	0.488
$H_2$	0.804	0.080

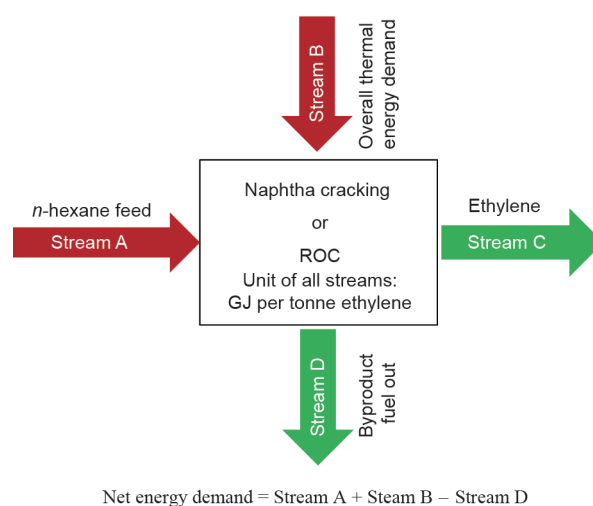


图7. 净能源需求分析原理图。

在正己烷裂解的情况下，产品气体中 $CO_2$ 含量可忽略不计。这里，假设 $CH_4$ 用于满足裂解工艺和ROC工艺



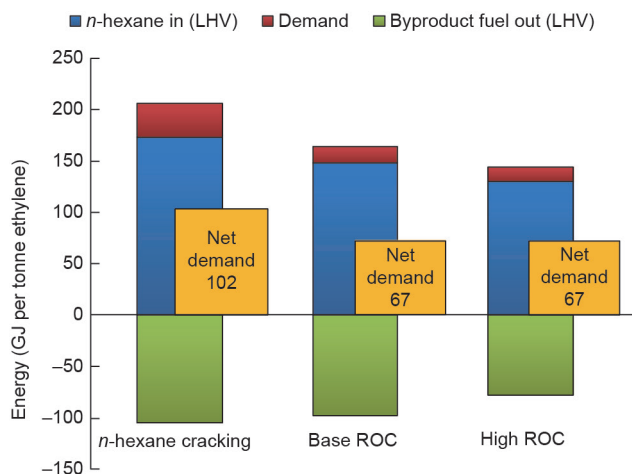


图8. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>生产的净(热能)能源需求(此处显示的净能源需求遵循图7中的定义, 定义与4.1~4.3节中所示的能源需求不同)。

中的能量需求。如表7和图5所示, 根据CH<sub>4</sub>的LHV和两种工艺的总能量需求, 裂解工艺和ROC工艺分别需要40.6 kmol和19.4 kmol CH<sub>4</sub>才能得到1 t C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。这导致每千克C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>分别排放1.8 kg和0.85 kg CO<sub>2</sub>。Ren等[3]报道石脑油裂解装置每千克C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>排放1.8~2 kg CO<sub>2</sub>。因此, ROC工艺有可能使CO<sub>2</sub>排放量减少52%。ROC工艺不需要高温炉。因此, 预计NO<sub>x</sub>排放量也会大幅度减少[28]。高ROC情况下的总热能需求为每吨C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 14 GJ, 与基础ROC和裂解情况相比, 能量分别减少10%和57%, CO<sub>2</sub>排放量按比例减少。如图8所示, 尽管ROC案例的净需求保持不变, 但ROC的高转化率使每生产1 t C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>正己烷原料供给减少了12.8%, 总能源需求减少了10%。

## 5. 结论

本文研究一种从石脑油生产轻烃的ROC工艺。这是基于我们最近使用Mn基氧化还原催化剂获得的实验数据, 使用ASPEN Plus<sup>®</sup>模拟ROC工艺, 并与传统的蒸汽裂解工艺进行比较。与裂解工艺相比, ROC工艺用自热减温器-再生器系统取代了能量密集型裂解炉。这就大大节省了能源。而且, 实验结果表明, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>产率明显提高。与蒸汽裂解相比, ROC工艺有可能将生成1 t C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>产品的总热能需求降低52%。生产1 t C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 传统的石脑油裂解工艺消耗约32.5 GJ的能量, 而ROC工艺仅需要15.5 GJ的净热能输入。ROC工艺还可以减少50%以上的CO<sub>2</sub>排放量。具体而言, 每千克石脑油原料, ROC工艺的上游部分少消耗约67%的能量, 多产生28%的C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>产品。因为不使用裂解炉, ROC工艺的NO<sub>x</sub>排放量也大大减少。总体而言, 目前的研究表明,

新型ROC工艺的概念有可能成为用石脑油生产C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>的一种有吸引力且环境友好的选择。

## Acknowledgements

This work was supported by the US National Science Foundation (CBET-1604605) and the Kenan Institute for Engineering, Technology and Science at North Carolina State University.

## Compliance with ethics guidelines

Vasudev Pralhad Haribal, Yun Chen, Luke Neal, and Fanxing Li declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.08.001>.

## Reference

- [1] Moreira JV. Steam cracking: kinetics and feed characterisation [dissertation]. Lisbon: Instituto Superior Técnico; 2015.
- [2] Zimmermann H, Walz R. Ethylene. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley-VCH; 2000.
- [3] Ren T, Patel M, Blok K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: energy use in steam cracking and alternative processes. Energy 2006;31(4):425–51.
- [4] Shahrokhi M, Masoumi ME, Sadrameli SM, Towfighi J. Simulation and optimization of a naphtha thermal cracking pilot plant. Iran J Chem Chem Eng 2003;22:27–35.
- [5] Masoumi M, Shahrokhi M, Sadrameli M, Towfighi J. Modeling and control of a naphtha thermal cracking pilot plant. Ind Eng Chem Res 2006;45(10):3574–82.
- [6] Gärtner CA, van Veen AC, Lercher JA. Oxidative dehydrogenation of ethane: common principles and mechanistic aspects. ChemCatChem 2013;5(11):3196–217.
- [7] Cavani F, Ballarini N, Cericola A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: how far from commercial implementation? Catal Today 2007;127(1):113–31.
- [8] Boyadjian C, Lefferts L, Seshan K. Catalytic oxidative cracking of hexane as a route to olefins. Appl Catal Gen 2010;2(372):167–74.
- [9] Boyadjian C, Ag'iral A, Gadeniers JGE, Lefferts L, Seshan K. Oxidative conversion of hexane to olefins-influence of plasma and catalyst on reaction pathways. Plasma Chem Plasma Process 2011;31(2):291–306.
- [10] Boyadjian CA. Oxidative cracking of n-hexane: a catalytic pathway to olefins [dissertation]. Enschede: University of Twente; 2010.
- [11] Elbadawi AH, Khan MY, Quddus MR, Razzak SA, Hossain MM. Kinetics of oxidative cracking of n-hexane to olefins over VOx/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under gas phase oxygen-free environment. AIChE J 2017;63(1):130–8.
- [12] Bhasin MM, McCain JH, Vora BV, Imai T, Pujadó PR. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. Appl Catal Gen 2001;221(1):397–419.
- [13] De Graaf EA, Rothenberg G, Kooyman PJ, Andreini A, Bliet A. Pt<sub>0.02</sub>Sn<sub>0.003</sub>Mg<sub>0.06</sub> on c-alumina: a stable catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane. Appl Catal Gen 2005;278(2):187–94.
- [14] Ballarini N, Cavani F, Cericola A, Cortelli C, Ferrari M, Trifiro F, et al. Supported vanadium oxide-based catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane

- under cyclic conditions. *Catal Today* 2004;91–92:99–104.
- [15] Contractor RM, Bergna HE, Horowitz HS, Blackstone CM, Malone B, Torardi CC, et al. Butane oxidation to maleic anhydride over vanadium phosphate catalysts. *Catal Today* 1987;1(1):49–58.
- [16] Neal LM, Yusuf S, Sofranko JA, Li F. Alkali-doped manganese oxides as redox catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane. In: Proceedings of the 250th ACS National Meeting & Exposition; 2015 Aug 16–20; Boston, MA, USA; 2015.
- [17] Haribal VP, Neal LM, Li F. Oxidative dehydrogenation of ethane under a cyclic redox scheme—process simulations and analysis. *Energy* 2017;119:1024–35.
- [18] Yusuf S, Neal LM, Li F. Effect of promoters on manganese-containing mixed metal oxides for oxidative dehydrogenation of ethane via a cyclic redox scheme. *ACS Catal* 2017;7(8):5163–73.
- [19] Gao Y, Neal LM, Li F. Li-promoted  $\text{LaSr}_2\text{-xFeO}_4\text{-d}$  core-shell redox catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane under a cyclic redox scheme. *ACS Catal* 2016;6(11):7293–302.
- [20] Li F, Neal LM, Zhang J, inventors; North Carolina State University, assignee. Redox catalysts for the oxidative cracking of light hydrocarbons, methods of making, and methods of use thereof. PCT patent WO 2018049389. 2018 Mar 15.
- [21] Schefflan R. Teach yourself the basics of aspen plus. Hoboken: American Institute of Chemical Engineers; 2011.
- [22] Moulijn JA, van Diepen A, Makkee M. Chemical process technology. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Inc.; 2013.
- [23] Rochelle GT. Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture. *Science* 2009;325(5948):1652–4.
- [24] Yan M. Simulation and optimization of an ethylene plant [dissertation]. Lubbock: Texas Tech University; 2000.
- [25] Ball M, Basile A, Veziroglu TN. Compendium of hydrogen energy: hydrogen use, safety and the hydrogen economy. Sawston: Woodhead Publishing; 2015.
- [26] Hall SM. Rules of thumb for chemical engineers. 5th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2012.
- [27] Battiston GC, Dalloro L, Tauszik GR. Performance and aging of catalysts for the selective hydrogenation of acetylene: a micropilot-plant study. *Appl Catal* 1982;2(1):1–17.
- [28] Hassan G, Pourkashanian M, Ingham D, Ma L, Newman P, Odedra A. Predictions of CO and NO<sub>x</sub> emissions from steam cracking furnaces using GRI2.11 detailed reaction mechanism—a CFD investigation. *Comput Chem Eng* 2013;58:68–83.