

蒸汽裂解炉收率预测

G. L. Jacques Dh. Dubois

前 言

研究和设计一个蒸汽裂解装置，首先要精确地知道炉子流出物的组成。

液体原料，它的化学组成的复杂性（本文不讨论气体原料）以及在炉管中可能发生的多种反应，使人们不可能用一种化学模型来模拟蒸汽裂解炉。

许多作者讨论研究过裂解炉的收率预测问题，各自的解决方法则非常不同。

曾经提出过一些经验关系可以计算出不同原料（以C/H比表示）及不同操作条件（温度、烃的分压及停留时间）下生成物中烷烃对不饱和烃的比例，利用热力学化学平衡的关系式计算主要成份的收率。这些工作讨论的是低裂解深度（长停留时间）的情况，因而很难外推应用于计算现代装置；另外，还只局限于计算轻产品的收率。

最近，发表了一种利用纯物料得到的收率来估算炉子出口收率的方法。它有一个假设：蒸汽裂解装置的复杂原料所得流出物的组成，为构成原料的各组份所得流出物组成的总和，由原料中的各组份所占份数来进行衡算。

此法的前提是要详细了解原料的化学组成，然而这是不容易做到的，并且也只局限于石脑油。

另外，有关纯物料裂解所进行的研究都是早期的工作，因此裂解深度都不高。而且大多是在小型中试装置上进行的，其结果不易外推应用于工业上，因为在这两种类型的装置中，沿管子的温度分布非常不同。

已知蒸汽裂解的化学模型可归纳成三类连续反应。

1. 烷烃分子断裂成长链烯烃，其次是环烷烃开环。
2. 长链烯烃断裂生成乙烯和丙烯。
3. 乙烯和丙烯脱氢，或后者聚合成苯或 C_4 、或 C_5 的双烯烃。

兹唐尼克^① 为了建立这种模型，分两步计算流出物的组成：

——为了模拟第一类反应，他假定原料各组份均分解成长链烯烃；

——计算这些烯烃各自在炉子出口的收率并作出总衡算（第二类、第三类反应）。

原则上讲，这个方法非常令人满意，因为它考虑到真实的现象。但是此法也有缺点，它要利用在一般情况下很难知道的烯烃蒸汽裂解的收率，这就使作者不得不进行许多假设。

经过许多类似方法的尝试之后，我们得到一种计算液体原料蒸汽裂解收率的方法。该法是以经验关联式为基础，并且和原料的主要特性、操作条件及炉子的几何形状有关。

在考虑了同炉子操作条件及几何形状有关的所有参数之后，所建立的炉管的动力学模拟，可以精确确定操作的深

① S. B. Zdonik, E. J. Green and L. P. Hallee, Oil and Gas Journal, part 1, 616 (1966~1969)

度。

这种预测收率的模型，可用以确定装置尺寸，其应用范围广泛：

- 原料为轻石脑油到重油；
- 炉子出口温度为760~920℃；
- 各种几何形状的炉子，包括大直径的长管，具有低热通量，或小直径的短管，具有短停留时间和高热通量；
- 可变化的温度分布。

一、关联的基础

蒸汽裂解流出物的组成取决于原料、炉子的操作条件及其几何形状。在计算机上计算收率不能考虑原料或装置的所有特性。因而只能抓住其最重要的或者最容易受影响的特性。

A. 选择决定原料和炉子操作条件的参数

a. 原料 一种石油馏份可由下列性质来决定其特性：

- 各组份的化学分析；
- ASTM或TBP蒸馏；
- 分子量；
- 比重；
- K_{uop} 值；
- PONA值；
- C/H比；
- 粘度。

这些项目中有些是重复多余的，有些常常是不清楚的，而某些项目则是难以利用的。

了解这些项目主要是为了满足提出报价书的需要。但是

在说明原料特性时，有些项目是很少提供的，例如详细的化学分析，粘度或者C/H比，因此应该删掉。

在其他性能中，蒸馏曲线是最重要的。实际上，对于给定的裂解深度来说，大多数收率都随馏份的平均蒸馏点而有规律地变化。

因此，我们选择馏出50%时的蒸馏点（ASTM），作为原料的主要特性。

对于馏出50%时的蒸馏点相同的两种原料来讲，用比较窄的馏份作原料时，深度可以高些，我们用终馏点来计算原料所能接受的炉子出口最高温度（管子的结焦速度与终馏点成正比）。

可以用PONA值来确定原料的化学特性。烷烃分子很容易裂解，因而是最好的蒸汽裂解原料。对于轻质原料，正烷烃和异构烷烃是有区别的。以正烷烃为原料时，低级烯烃收率最高。

人们也考虑原料中的环烷烃和芳烃含量，因为这些组份裂解后生成组成不同的流出物。不必考虑烯烃，因为一般讲蒸汽裂解原料中不含烯烃。

K_{top} 值用来估计所需的稀释剂比率和炉子出口最高温度。

根据比重可以估算原料的C/H比。这个比例不直接使用，但它是为编制程序用的。另外也可以将C/H比与PONA值和蒸馏曲线关联起来。当这两项已被利用，C/H比就变成无用了。

b. 操作条件和炉子的几何形状，裂解深度概念 为了定量地比较各种蒸汽裂解炉的收率，必须利用一个参数以简单的方式确定裂解强度。

纯物料（乙烷、丙烷、丁烷）裂解时所用的原料转化率不能作为判断液体原料的裂解深度的统一标准。因为转化率在90~95%之间，裂解深度很高。

C₃常常用较轻的组份（以C³⁻表示）的收率作为裂解深度的指标。在低和中等深度的蒸汽裂解中，以生成C³⁻来计算转化率是十分合适的，因为这个转化率是随炉子出口温度和乙烯收率而有规律地变化。

如果在高深度下操作，以生成的C³⁻计的转化率经过一个最大值，因为原料几乎完全反应掉，而C₂和C₃分子则发生分解和缩聚，因而既生成芳烃又产生甲烷和氢。

炉子出口温度（见表1）虽然很重要，但不能作为判断炉子操作的足够的标准。由表2可以看出在不同概念的炉子中，同样的出口温度（835℃），同样的原料所得到的收率是各不相同的。

由此可见需要考虑炉子的几何形状。在下文中将可看到，我们的模型考虑了炉管的长度和直径，水和烃的流量、停留时间、压力分布、热通量以及流体的温度分布等。

表3、4和5列出裂解炉几何形状对收率的影响。

管子内部温度的分布是决定炉子操作的最重要因素之一。

最佳的分布应该是温度迅速升高，然后保持水平直线，以使炉内各点上都是最有利于生成乙烯的温度；停留时间则必须很短，以使裂解开始生成的乙烯分子不再进一步分解。

由于受技术上的限制，管壁温度不可能达到上述的分布情况。

表6列出在裂解炉的火箱中，高深度操作时的典型温度分布。于此须特别注意到支撑物和管壁具有非常高的温度。

另外一方面，对于一种既定原料，如果希望乙烯或丙烯有最高收率，那么炉子的控制方法将是不同的，因而必须使模型能够表明这些差别。

表 1 炉子出口温度对蒸汽裂解典型收率的影响

石脑油原料：初馏点 35℃
 蒸馏点 50% 90℃
 终馏点 160℃
 比重 0.710
 稀释度： 0.60

烷烃 80% (体积)
 环烷烃 15% (体积)
 芳烃 5% (体积)

温 度	815℃	835℃	855℃	温 度	815℃	835℃	855℃
H ₂	0.68	0.74	0.81	C ₄ H ₈	4.18	4.17	3.99
CH ₄	13.82	15.65	17.40	C ₅ H ₈	4.89	5.90	7.08
C ₂ H ₄	24.71	27.06	29.17	C ₅ (200℃)	22.64	20.89	20.01
C ₃ H ₆	17.81	16.28	14.44				

表 2 裂解深度对收率的影响

原料： 裂解炉：
 初馏点 35℃ 出口温度 835℃
 蒸馏点 (50%) 90℃ 稀释度 (H₂O/HC重量) 0.60
 终馏点 160℃
 烷烃 80% (体积)
 环烷烃 15% (体积)
 芳烃 5% (体积)

内 径	4"	8"	内 径	4"	3"
停留时间	0.88	0.55	停留时间	0.88	0.55
H ₂	0.86	0.74	C ₄ H ₈	4.12	4.17
CH ₄	18.27	15.65	C ₅ H ₈	6.79	5.90
C ₂ H ₄	25.47	27.06	C ₅ (200℃)	21.52	20.89
C ₃ H ₆	14.37	16.28			

表 3.4 几何形状对收率的影响(法国石油研究院)

原料:			
蒸馏点	(50%)80℃	初馏点	35℃
正烷烃	47	终馏点	160℃
环烷烃	11	异烷烃	37
		芳烃	5

炉子:

内 径 (吋)	① 3.5~9	② 3.0~3.5	③ 2.5~3
平均热通量(仟卡/吋·米 ²)	65000	75000	90000
停留时间(秒)	0.90	0.65	0.35
稀释度(H ₂ O/HC重量)	—	0.60	—

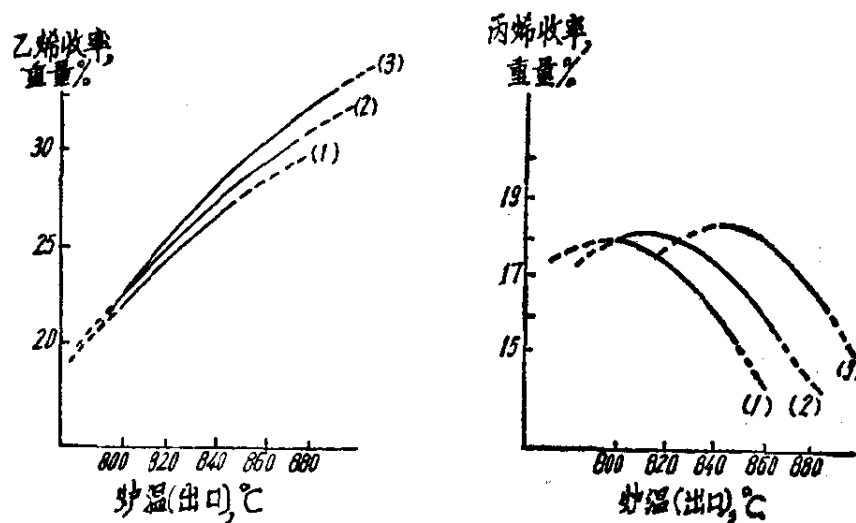


表 5 几何形状对收率的影响

原料:			
蒸馏点(50%)	80℃	初馏点	35℃
正烷烃	47	终馏点	135℃
环烷烃	11	异烷烃	37
出口温度	860℃	芳烃	5
		稀释度	0.60

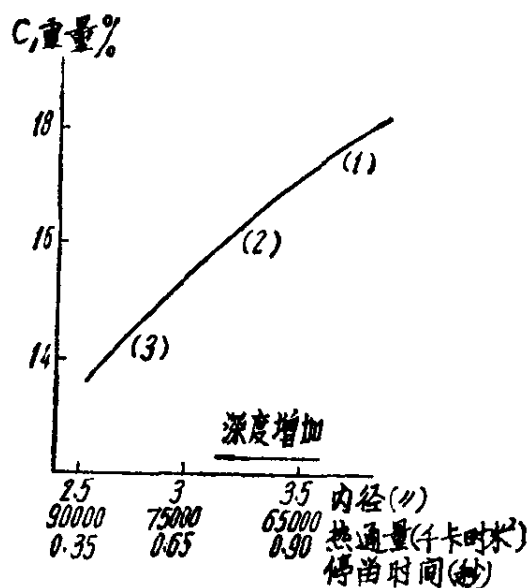


表 6 法国石油研究院原型蒸汽裂解炉典型温度分布(见下页附图)

——炉管表面温度	——管子支撑物的问题
——材料性质	——结焦问题
——热通量分布	——蒸汽流量的影响

B. 计算方法原理

蒸汽裂解收率的计算, 是以下列三种主要参数的一些关联式为基础的:

原料的50%蒸馏点 (ASTM);

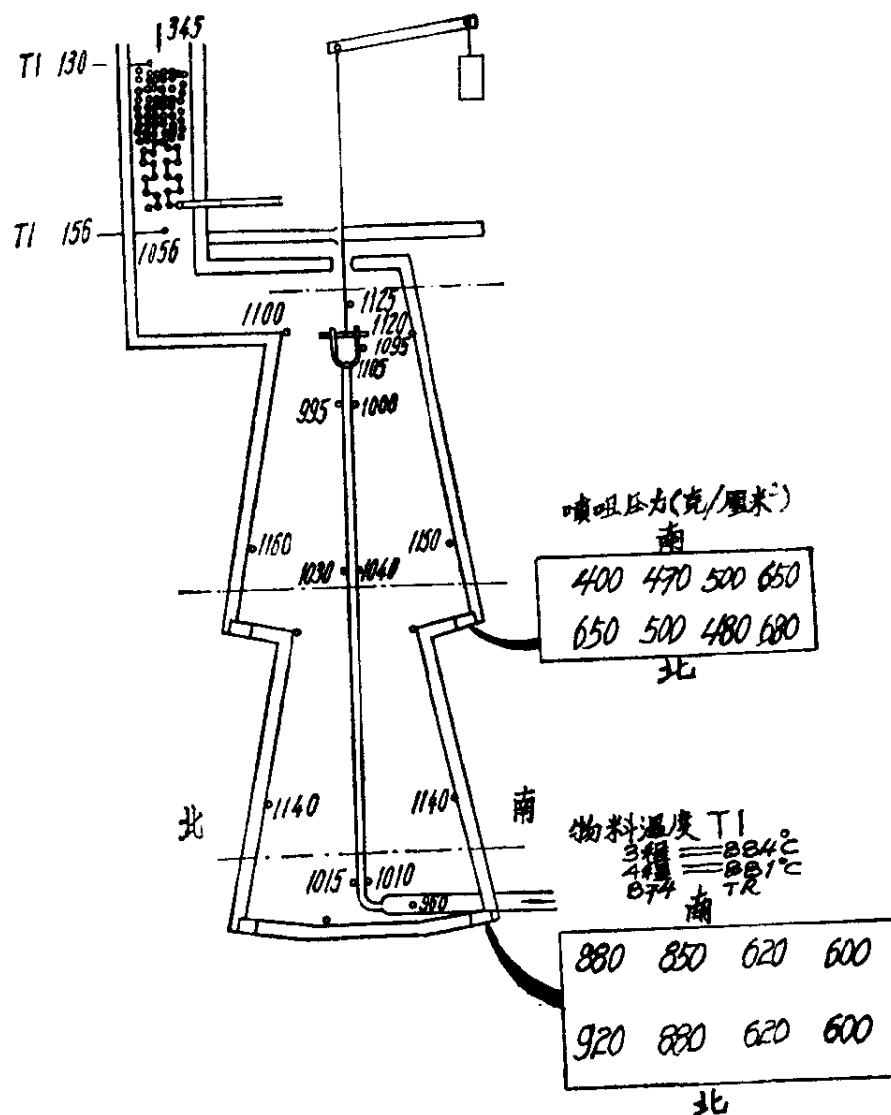
操作温度;

炉子几何形状有关的裂解深度参数。

a. 数据来源 为了编制这个程序, 我们利用的一些蒸汽裂解流出物的分析结果, 主要有两个来源:

法国石油研究院 (设在费赞, Feyzin) 在原型炉上进行的试验结果;

两个中间试验装置上得到的结果, 这些结果可以模拟出许多炉型。



石脑油室 3" 75

石脑油流量 15/15 ASTM } 初馏点
 3 程 = } 公斤/时 = } 125 % 设计
 4 程 = } 5200 公斤/时 = } 125 % 设计
 (设计 = 2080 公斤/程)

蒸汽流量 (总量 = 脱焦 + 稀释)
 3 程 = } 公斤 稀释 = } 0.61
 4 程 = } 3190 公斤 稀释 = } 0.61

烟道
 对流前 = -2 毫米 H₂O
 对流后 = -20 毫米 H₂O

中试所用炉子采用高流量（大约100公斤烃/时）所得到的收率和工业装置的收率十分接近。

对于文献上所介绍的情况要非常审慎地加以使用。实际上，某些文献结果似乎其宣传性重于技术性；而另一方面，原料和操作条件也经常没有很好地确定。通常，原料是由蒸馏点所确定的，而没有使用PONA值或C/H比。至于炉子的运转情况，资料则经常局限于所谓《中等深度》或《高等深度》方式。至于炉子出口温度、稀释度和停留时间则很少表示。

因此，经常也会看到原料和操作条件相似，而收率非常不同（在某些组份上有2~3点的变化），这种不同是由于没有表示出来而确有差别的参数所造成的。

b. 关联的建立 利用所掌握的蒸汽裂解流出物的分析数据，我们建立了与原料和操作条件有关的收率典型，能够满足程序应用的所有范畴。

所用的原料如下：

性 质	轻石脑油	中石脑油	煤 油	柴 油	重 油
蒸馏点50%	60℃	110℃	180℃	260℃	350℃
正烷烃，%	44	32.2	22.3	} 49	} 35
异烷烃，%	44	48.8	45.2		
环烷烃，%	9.5	13.5	17.2	25	31.8
芳烃，%	2.5	4.5	15.3	26	33.2
C/H(重量)	5.25	5.54	5.88	6.40	6.85
比重	0.670	0.710	0.770	0.830	0.885
K ₁₀₀	12.65	12.4	12.2	11.8	11.7

炉子出口温度为760~920℃；

模拟管子内径为4.5~2.5吋；

热通量为60000~90000仟卡/时/米²。

基础关联式的总和是根据约 50 种流出物的组成而确定的，有规律地涉及了本方法应用的所有范畴。

由这些结果通过程序计算出来的点，绘成了曲线网。

为了利用这些收率所采用的内插法，经验证明（用真实收率及碳氢平衡）是令人满意的。

c. 最终收率的计算 当原料的特性已知并固定稀释比率后，利用前述关联式可以计算流出物的组成。

基础收率产生的偏差可以和原料的 PONA 值及稀释比率相关联。

这些关联式的总和可以用来计算炉子出口处的最终收率。

二、收率的计算方法

A. 原料和操作条件的确定

从第一部分的叙述中我们已经知道，为确定原料特性，计算中需要了解下列性能：

- | | |
|-----------------|------------------|
| ① 50%蒸馏点(ASTM); | ⑤ 异构烷烃, %; |
| ② 比重; | ⑥ 环烷烃, %; 芳烃, %; |
| ③ 终馏点; | ⑦ K_{uop} |
| ④ 正烷烃, %; | |

上述性能中，头两个必不可少，使用者必须提供。其他性能也经常使用，但若没有提供这些性能的话，可由第一种性能推导出来。

可以把原料有关特性只局限到比重和50%蒸馏点两项，看起来有点奇怪，但经验证明，一旦蒸馏点间隔范围被固定，蒸汽裂解原料总是十分相似，当然也总使用烷烃含量最高的原料。

显然，此方法不能推广到任何应用场合。

人们总是有兴趣希望尽多提供有关原料的资料。实际上，由50%蒸馏点推算出的性能是平均的，计算出的收率也是如此。原料特性掌握得越确切，计算出的收率越准确。

如果未规定稀释比率，可根据原料性能进行计算。

另外，假如要在两次清焦之间保持相当长的时间，那就不能在任意温度下裂解任意原料。

对每种原料，程序可计算出裂解的最高温度。这个温度取决于原料的50%蒸馏点、终馏点和 $K_{\text{доп}}$ 。

为了经济地处理原料，如果规定炉子的操作条件太苛刻（周期相当长），所提供的结果将相当于计算出的最高温度。

B. 用动力学模拟法计算裂解深度

如前所述，判定蒸汽裂解操作不能只限于炉子出口的条件；还必须考虑到沿炉管裂解的机理，因此必须知道炉子的几何形状，以导出温度分布（如果热通量已知）及停留时间。

计算停留时间的前提是假定辐射段各点的下列参数为已知：

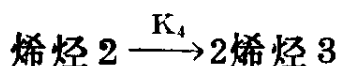
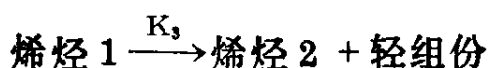
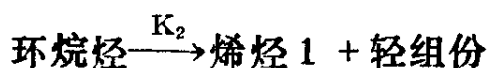
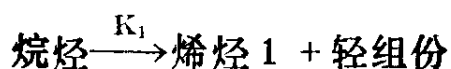
- 压力和温度；
- 反应区体积，即管长和直径；
- 分子流量的演变。

这就使我们不得不模拟裂解管中进行的化学反应。应当指出这种动力学模拟并不直接用来计算收率，由于原料以及蒸汽裂解反应的化学复杂性，不允许建立一个原料分解的准确模型。

我们进行了下列简化假设：

1. 原料特性由PONA值和分子量确定。

2. 化学模型减少到四种反应:



未涉及芳烃。

有可能以六个微分方程沿管长积分作出物料衡算。浓度为 X_i 的 i 组份的分解反应速度可写成:

$$r_i = \frac{P}{RT} \frac{X_i}{n_t} A e^{-E_i/RT}$$

这些反应的活化能等于55400卡/克分子。频率因子通过碳原子数和原料的PONA值及50%蒸馏点相关联。

如果使用者未提供温度分布,则可由热通量的分布出发通过热平衡计算出来。

考虑到管的粗糙度因素,压头损失的微分方程可以提供所有各点的压力。

状态方程

$$P \cdot S \cdot dl = z \cdot n_t \cdot RT \cdot d\theta$$

式中 $S \cdot dl$ ——单元管子;

n_t ——流体总分子流量;

θ ——停留时间。

通过沿管长积分可计算出真实停留时间。

一个完整的动力学模型,包括热量、压头损失及停留时间等计算,一共由十个微分方程组成,用朗格-库塔 孔兹曼法沿管长以数字积分法得出的。

同时，也计算出和真实原料相同的裂解条件下一种标准原料的分解率。

这五种标准原料（轻石脑油、中程石脑油、煤油、柴油及重油）是已建立基础收率的原料；其性能在前边已给出。

我们已将分解率和停留时间进行关联，从而可求出裂解深度因素。

C. 粗收率的计算

原料特性已定，操作条件已知，我们计算下列基础馏份的粗收率：

- | | |
|------------|----------------------------|
| • 氢 | • 丁二烯-1,3 |
| • 甲烷 | • 丁烷类 |
| • 乙炔 | • 其他C ₄ |
| • 乙烯 | • C ₅ 馏份 |
| • 乙烷 | • C ₆ -150非芳烃馏份 |
| • 丙二烯 + 丙炔 | • C ₆ -150芳烃馏份 |
| • 丙烯 | • 150-200馏份 |
| • 丙烷 | |

通过曲线网用三重立方内插法（triple interpolation cubique）计算收率，而收率和原料 50% 蒸馏点、炉子出口温度和裂解深度因素成函数关系。

D. 对粗收率的校正

原料和操作条件的变化，都会对所使用的参数的“基准”数值有所偏离。所谓参数的“基准”数值，就是指需要使用的而在原来的特性项目中却没有提供的参数。

对原料的校正通过和“基准”PONA值的偏差计算出来的。另外还单独考虑了烷烃、环烷烃和芳烃含量的影响。对于 50% 蒸馏点低于 220℃ 的原料来说，正构烷烃含量也有

影响。烯烃则忽略不计。

“基准” PONA值就是五种基础原料的数值。对炉子操作条件有关的校正仅局限于稀释比率。

如上所述，对于一种既定原料，《基准》稀释比率是通过这种原料的终馏点和 K_{top} 值计算出来的。

E. 最终收率的计算

已知粗收率后，跟着就须进行 C_4 、 C_5 馏份、汽油、150-200馏份及硫的详细衡算。

如同粗收率计算一样，它们之间的分配与炉子温度、50%蒸馏点和裂解深度等有关。其他参数如PONA值有时也有影响。

a. C_4 馏份

C_4 馏份包括11种烷烃、烯烃、二烯烃和炔烃。它们之间的分配和原料的50%蒸馏点正烷烃的含量及炉子出口温度呈线性变化。

b. C_5 馏份

C_5 馏份包括6种组份，利用和粗收率计算相同的关联式进行分配，列成曲线网形式。

c. 汽油馏份和 C_9 -200馏份

C_5 以上馏份的详细分析较轻馏份要少。对这个馏份中的各个组份难以逐个建立关联。因此，我们采用不同的方法即根据化学性质而连续切割成下列馏份：

汽油馏份和150-200馏份中芳烃百分数的计算；

芳烃中苯、甲苯和 C_8 芳烃的分配；

C_8 芳烃中二甲苯、苯乙烯和乙苯的分配；

非芳烃中 C_6 、 C_7 、 C_8 和 C_9 馏份的分配；

C_6 、 C_7 、 C_8 和 C_9 非芳烃中二烯烃、烯烃、环烷烃和烷烃

的分配。

d. 硫的衡算

为了计算炉子后边的分离装置及汽油加氢装置，了解汽油、柴油、燃料油以及 H_2S 中硫的分配是很重要的。

我们所进行的分析可以建立一些取决于原料特性和炉子出口温度的关联式。

三、结 果

本文介绍的蒸汽裂解收率计算方法系采用“FORTRAN”语言编制程序。

程序包括约3500张卡片。

大多数的关联是以曲线网形式逐点读出的。某些比较简单的曲线，将其列成方程式。逐点读出法对储存和计算机的时间来说是一个缺点；也可求出各个曲线的方程式，但是这种方法很费时，而且最后得到的准确性还不如立方内插法（此处采用的）好。

另外，如果新的情况导致我们需要修改一个关联时，上述方法能使我们很容易地对某些曲线进行修正。

由下面三个例子可看出使用这种程序所得到的结果^①。

1. 石脑油高深度裂解。
2. 煤油中深度裂解。
3. 柴油高深度裂解。

附 加 计 算

除计算液体原料的蒸汽裂解收率以外，本程序还可以进

① 原文未列石脑油高深度裂解数据，仅有后两类数据，而其中煤油中深度裂解数据是重复的，可能作者弄错了。——译者注

行裂解工艺部份的物料衡算，包括使用者所可能要求的各种物料循环（乙烷、丙烷或脱芳烃汽油馏份）。

这样可获得进入第一塔入口处的物料组成。

最后，由炉子的总热量衡算，可求出对流区、过热器和余热利用器的负荷、燃料的消耗量、烟道烟出口温度以及各个不同部分的尺寸。

煤油中深度蒸汽裂解

原料特点：初馏点	170.0	裂解条件：出口温度	835
50%蒸馏点	205.0	H ₂ O/烃(重量)	0.75
终馏点	240.0	总压力	2.50
烷烃%	54.5	烃分压	1.01
环烷烃%	31.0	分子量(无水)	35.12
芳烃%	14.5	分子量(有水)	24.95
K _{uop}	12.0		
收率：			
	%重量	%克分子	
氢	0.65	11.38	
甲烷	12.31	27.03	
乙炔	0.18	0.24	
乙烯	22.74	28.52	
乙烷	4.32	5.05	
丙二烯	0.16	0.14	
丙炔	0.20	0.17	
丙烯	13.10	10.96	
丙烷	0.47	0.37	
C ₃ -	54.12	83.87	
丁二烯	4.94	3.21	
其他C ₄	3.78	2.37	
C ₄ -	62.85	89.46	