

石油化工译文集

第 六 集

SHIYOU HUAGONG YIWENJI

石油烃的裂解 (之二)

石油化学工业出版社

要 點 容 內

石油化工译文集

第 六 集

石油烃的裂解(之二)

北京石油化工总厂北京化工研究院情报室译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

这里是九篇关于石油烃裂解生产技术和安全技术方面的译文，讨论裂解炉的收率预测，裂解装置的设计，裂解炉的耐热合金材料，管式加热炉的计算，椭圆形管板的计算等，还有一篇是日本一工厂的乙烯装置事故调查报告，介绍事故原因和对今后改进的意见。

译文由北京石油化工总厂北京化工研究院的同志译校，可供从事石油化工的研究、设计、生产人员及有关大专院校师生参考。

石油化工译文集

第六集

石油烃的裂解（之二）

北京石油化工总厂北京化工研究院情报室译

*

石油化学工业出版社 出版

（北京和平里七区十六号楼）

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787 × 1092 ¹ / ₃₂	印张 4 ¹⁵ / ₁₆
字数 106 千字	印数 1—5,400
1976年 7 月第 1 版	1976年 7 月第 1 次印刷
书号 15063·化53	定价 0.52 元

出版者的话

为了配合我国石油化学工业蓬勃发展的大好形势，遵循毛主席“洋为中用”的伟大教导，我们试编了《石油化工译文集》，以期较及时地介绍符合国内需要的国外生产技术和工艺。将分专题不定期陆续出版。

本译文集专业范围暂定为：石油化工裂解分离技术与工艺、以石油或天然气为原料制取主要基本有机原料、三大合成材料的生产技术与工艺、石油化工中使用的催化剂、分析技术及三废处理等方面的文章。

由于我们的水平所限，缺点错误在所难免，敬希广大读者批评指正和大力支持。

目 录

蒸汽裂解炉收率预测.....	1
乙烯生产的计算机控制.....	24
乙烯生产用裂解炉的设计.....	57
第一部分：最大乙烯收率.....	57
乙烯生产用裂解炉的设计.....	72
第二部分：最大烯烃收率.....	72
管式裂解装置的设计基础.....	86
管式加热炉的简便计算方法.....	100
椭圆形管板的计算.....	116
裂解炉的耐热合金.....	124
日本出光石油化学公司德山工厂第二套乙烯装置事故 调查报告.....	137

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，然而这是不大容易做到的，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_{app} 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。

C_3 常常用较轻的组份（以 C^3- 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 C^3- 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 C^3- 计的转化率经过一个最大值，因为原料几乎完全反应掉，而 C_2 和 C_3 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°C	烷烃	80% (体积)
蒸馏点	50% 90°C	环烷烃	15% (体积)
终馏点	160°C	芳烃	5% (体积)
比重	0.710		
稀释度:	0.60		

温 度	815°C	835°C	855°C	温 度	815°C	835°C	855°C
H ₂	0.66	0.74	0.81	C ₄ H ₈	4.18	4.17	3.99
CH ₄	13.82	15.65	17.40	C ₆ H ₆	4.89	5.90	7.08
C ₂ H ₄	24.71	27.06	29.17	C ₅ (200°C)	22.64	20.89	20.01
C ₃ H ₆	17.31	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°C	出口温度 835°C
蒸馏点 (50%) 90°C	稀释度 (H ₂ O/HC重量) 0.60
终馏点 160°C	
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 ₆ H ₆	6.79	5.90
C ₂ H ₄	25.47	27.06	C ₅ (200°C)	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	—

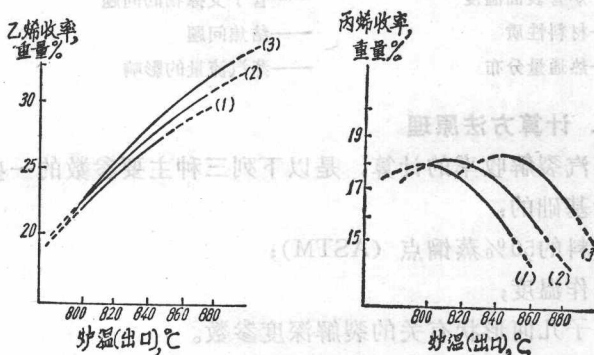


表 5 几何形状对收率的影响

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

(國家石油研究院)和(法國石油研究院)的蒸汽裂解炉

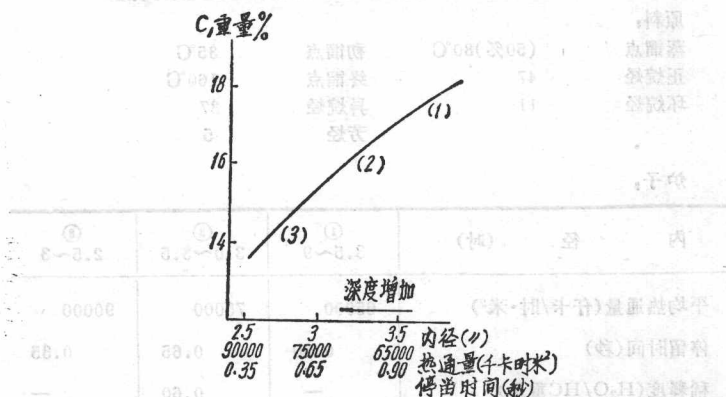


表 6 法国石油研究院原型蒸汽裂解炉典型温度分布(见下页附图)

- | | |
|-----------|-------------|
| —— 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);

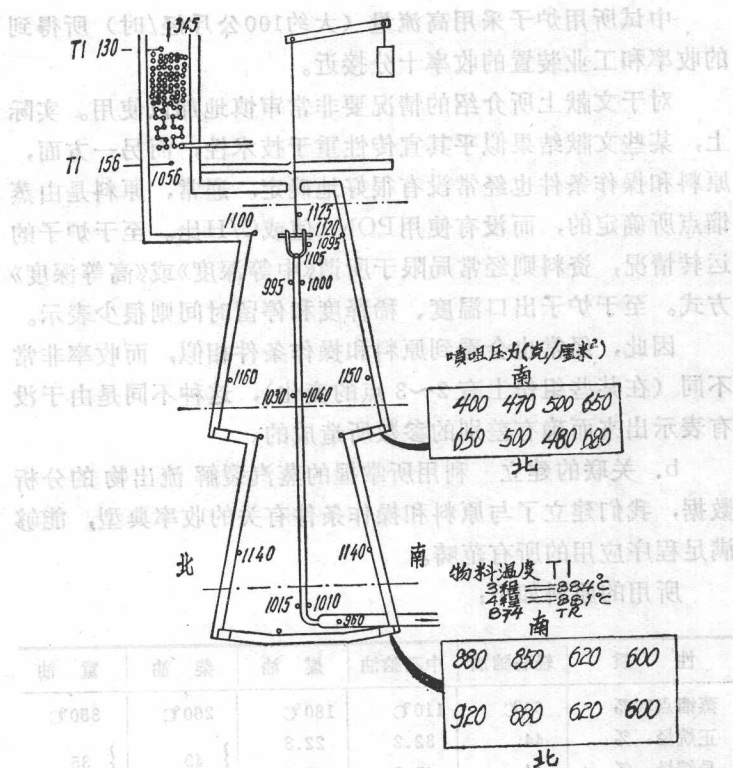
操作温度;

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

3 程 =

5200

4 程 =

(设计 = 2080 公斤/程)

蒸汽流量 (总量 = 脱焦 + 稀释)

3 程 =

3190

4 程 =

公斤 稀释 =

0.61

烟道

对流前 = -2 毫米 H₂O

对流后 = -20 毫米 H₂O

初馏点

终馏点

公斤/时 =

公斤/时 =

% 设计

125 % 设计

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 _{доп}	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_{upo}
- 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_{uop} 。

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。