

石油化工译文集

第一集

SHIYOU HUAGONG YIWENJI

石油烃类裂解制乙烯

燃料化学工业出版社

石 油 化 工 译 文 集

第 一 集

石 油 烃 类 裂 解 制 乙 烯

胜利石油化工总厂科研设计所 译

燃 料 化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书选译了七篇关于石油烃类裂解制取乙烯的文章。介绍了国外石油烃类（轻油、柴油、重油及原油等）的裂解技术，特别是立式管式炉的发展情况以及设计生产过程中所需注意的问题等。可供石油化工生产技术人员、设计人员及有关大专院校师生参考。

本书由山东胜利石油化工总厂科研设计所翻译，承北京化工研究院王伯英同志审校。

石油化工译文集 第一集

石油烃类裂解制乙烯

胜利石油化工总厂科研设计所 译

燃料化学工业出版社 出版

（北京安定门外和平北路16号）

张家口地区印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $4 \frac{1}{4}$

字数 91千字 印数 1—5,200

1974年6月第1版 1974年6月第1次印刷

* * *

书号15063·2077（化-160） 定价0.36元

毛主席语录

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

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

乙烯工厂设计的关键问题.....	1
生产乙烯的原料选择.....	29
乙烯裂解炉.....	49
SRT 型裂解炉.....	63
柴油裂解制乙烯.....	73
中温裂解重质烃生产烯烃的问题.....	95
新型骤冷换热器	120

乙烯工厂设计的关键问题

[美] J.R.Lambrix, B.A.Wallace and J.C.Yarze

摘 要

从一独特的中试装置获得的试验数据中,人们对液态原料的热裂解所反映出来有关化学和动力学方面的各种变数间的相互敏感作用有了一个定量的理解。详细叙述了该中试装置在设计和操作上的技巧,并介绍了典型的试验结果。以此新见解为基础,强调运用“选择性控制”的新概念以成功地设计新型的工业裂解炉。举例说明了当中试数据运用于工业设计时全部产品的情况是可以预先确定和控制的。讨论了工业炉设计中有关机械结构问题的解决办法。鉴于工程上的实际状况和提高乙烯产量的经济关系,设计大型乙烯工厂时注意力应集中于各种有利和不利因素,使其具有适应性。

引 言

为了获得乙烯和其它所需的副产品而进行的石脑油和其它液态原料的裂解过程,涉及许多化学反应和动力学变化的复杂机理。正如 P. 布拉柏对裂解反应恰当地阐述的那样:

“对于进一步的发展方向,理论上的考虑顶多提供一些定性的启发。只有实际的实验,无论是中间装置或工业生产的规模,才能为工厂设计或正确的预测提供所需的可靠数据”⁽¹⁾。

为此,设计了一个所需的独特实验方法,其目的是为了彻底了解液态原料裂解时出现的所有变数。重点放在液态原

料的研究上，因为裂解乙烷和丙烷的化学反应是很简单的，这方面的数据文献上已很丰富。

D. P. 伯克和 R. 米勒已报导过随着乙烯生产在世界范围内的发展所引起的乙烯工厂工艺设计的演变⁽²⁾。正如他们所指出的，主要的进展是在裂解炉的设计方面。换言之，过去统治乙烯生产的水平管式裂解炉已让位于一种新型结构的裂解炉。这种炉子主要是用竖式炉管设计的，是为了解决由于高热流动、短停留时间、低压降及产品方案的灵活控制引起的一些结构设计问题而出现的。

因为强调了工厂的大型化和提高乙烯产量以及在特定的乙烯产量下伴生的其它副产物，使人们重视了从不同液态原料预测可能得到的乙烯产量和副产物的变化情况。随着这一报导的出现，产生了需要新型裂解炉设计的基本规范，从而提出设计和运转一个特别适用于获得这一情况的中试装置。

本文的目的有三：

1. 描述一个中试装置，它具有重复工业装置的产率 and 操作情况的能力。详述此装置的设计和操作上的技巧。

2. 讨论中试结果运用到大型工业炉设计上的问题以及有关机械结构的问题。

3. 集中注意到工程上的实际状况和高乙烯产量的经济关系，以及在设计大型工厂时有利和不利因素的适应性等方面。

中 试 装 置

设计根据

以前的中间试验，一般是在管式反应器内进行的；当采

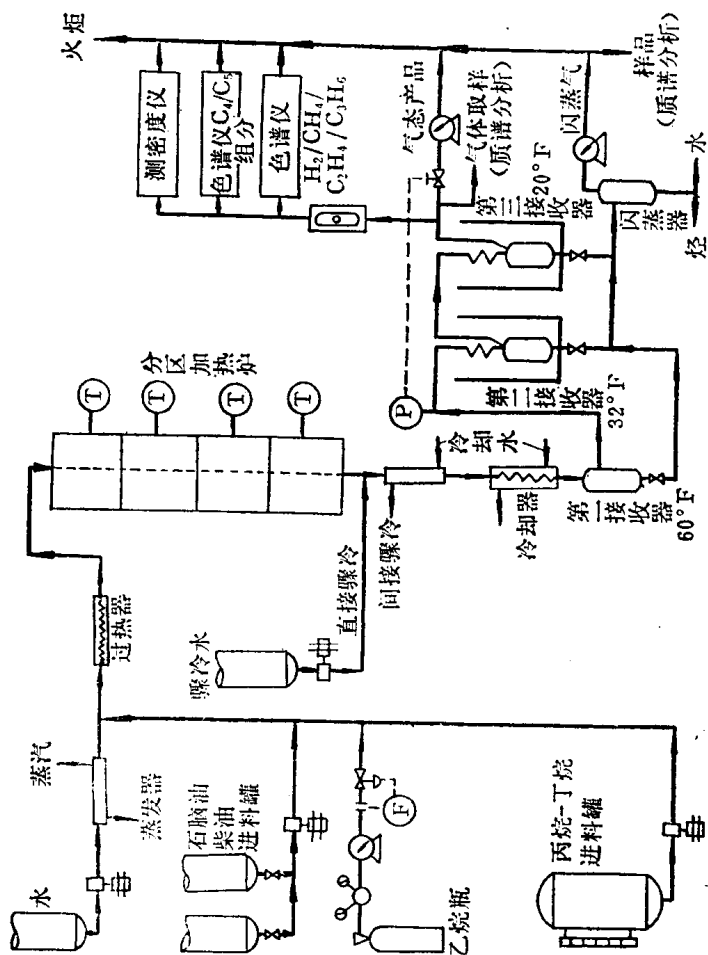


图 1 中试装置流程图

T—温度记录控制器, P—压力记录控制器, F—流量记录控制器

用和大型厂一样的进料、转化率、汽油比和出口压力时，其测定数据是用来作为产品组成的标准尺度。但是，中试示出的流动状况、接触时间、温度和压力的历程并不能在大型厂内重视，因而使模拟放大不可靠。

需要一个独特的中试装置，既能除去过去装置的大部分缺陷，又可以提供足以进行大型工业设施设计所需的数据。

因此，设置了一个中试反应器，它的设计包含了一些工业规模的关系，如接触时间、温度分布、压力降、管束表皮温度关系、湍流状况等。这样做的目的是使它能真正代表其在工业上的对应物。此外，拟定了一套严格的操作规程，作为所有中试工作的依据。其中最重要的有：

1. 必须经常保持较 $100 \pm 5\%$ 还要好的物料平衡。
2. 长时间的操作之后，仍能获得优良的重复性。
3. 测定收率必须高度准确。
4. 确定大型和中型反应器之间的一个单位因数。

中试装置流程

图1示出中试装置的简单流程图。计量过的水经过蒸汽加热，以预定的速率，蒸发为过程用的蒸汽。蒸发器内经常维持只有200克的稳定储量，致使过程用蒸汽的蒸发率保持常数。

中试装置中，烃类原料的测量和计量采用了三种方式：一是气态进料，如乙烷；一是压力下的液态进料，如丙烷或丁烷；另一是正常的液态进料，如石脑油或柴油。每种料既能单独引进，又能使二种或二种以上同时进料，这决定于混合裂解的操作需要。为了便于同时比较两种或两种以上的液态原料，设置了两个进料罐。做可以简而易行地以相同的反应器条件对每种原料进行试验。

气态进料用特别制作的高压湿式流量计计量。流量是用一简单的锐孔控制阀进行控制的。在进料罐内，经过精确计量的容积变化可用来确定液态进料量。为了增加精确度，以经过原料饱和的氮气作为置换介质。采用Lapp双联计量泵计量。在正常情况下，液态进料是用Lapp双联往复泵计量，而每小时的进料率则由重量差确定。

将室温条件下的气态或液态烃喷入 400°F^* 的过热蒸汽，引起闪蒸并进行混合。在进入反应器前，按需要将混合物过热到 $800\sim 1000^{\circ}\text{F}$ 。

反应器包含一个装有反应管的竖式电热炉。炉内有几个分别有温度测定和加热设施控制的区域。沿着反应器长度可以测定流体温度并能变动其温度分布。反应器压力需不断调整，而它的 Δp 可以控制。由于每个反应器代表了一种专门的工业盘管，所以设计了多种反应器以满足工业上对于接触时间范围的要求。

反应放出的气体根据需要可用水进行直接或间接骤冷。这些设施不仅促进工业上采用废热锅炉和骤冷技术，而且可以用来研究废热锅炉容积对产率的影响。骤冷后的气体进一步用冷水冷却到室温。在第一接收器内，冷凝下来的重质烃和水进行分离，余下的气体接连冷却到 32°F 和 20°F ，同时其余的液态烃分别在第二和第三接收器内分离出来。将所有的液态产品汇合，并送入一闪蒸器内进行减压蒸馏，测量蒸出的气体，并用质谱仪进行分析。液态产品从闪蒸器内流出，油和水分离后进行称量。

* 温标换算： $C = \frac{5}{9}(F-32)$ 。

从第三接收器在20°F出来的气态产品基本上包含所有的C₄和轻质组分以及相当一部分的C₆。此气体在设备压力下取样，减到大气压力，计量后烧掉。

在整个一次运转周期内，气态样品加以收集，其组分用质谱仪进行分析。此外，配备了若干套控制分析仪器，用以检验操作情况及气态产品的组成。用一套贝格曼A-3型测密度仪连续记录气态产品的密度，此数据同气体的计量和液态烃的重量一起，可使每次运转终了后在几分钟之内进行物料衡算。由于气态产品的密度（组成）对操作条件是非常敏感的，所以将反应器的操作情况和每次运转的稳定性关连起来是非常重要的。

生产中用两台气体色谱仪测定较重要组分（如H₂、CH₄、C₂H₄和C₃H₆）的浓度，以及裂解气中C₄及C₆异构体的浓度。这些分析数据，连同气态产品的容积量，使每次运转后在三十分钟内计算出主要组分的产率。更重要的，这些仪器使反应器的条件对产率的影响可以很快地反映出来，并且对反应器的条件能够进行选择，以得到某一特定产品组成。

物料平衡的一致性及重复性

为了使物料平衡经常达到95%以上的准确性，所有物料必须准确地计量或称重，气体的分子量也必须精确地测定。在整个工作中，采用气体计量仪及其校正表。气体分子量由一光密度计直接测定，然后根据质谱仪的分析结果进行计算。根据连续61次的运转情况，示出物料平衡的平均值在99.6%，标准偏差1.2%，其中只有两次运转数值超出95~105%的范围。为了进一步核对物料平衡的可靠性，根据C/H测定的数据又进行了单独的C和H平衡。在一般情况下比较的

结果基本上是相互一致的。

这些数据可靠性在很大程度上是由于长期运转所示出的重复性所致。早期运转中曾发现由于“英考老”(Incoloy)*反应管材料具有各种不同的催化活性的缘故,致使数据重复性不好。在采取了一个简单但有效的措施即硫化后,使反应管壁的脱氢活性减少,这个问题很容易地解决了。这个预处理是:在每次运转前,先引进含硫醇的石脑油,进行六小时反应器的升温。处理的结果改善了重复性。这种“处理过”的管子使工业产率重复,并使结焦减少。

产率的准确度

产率的准确度在很大程度上决定于所采用的分析技术。分析示意流程见图2。气态组分的最终产率是根据质谱仪的分析数据即主要烯烃组分的数量计算的,其准确度达到 $\pm 2\%$ 。色谱分析方法分离出气态产品中 C_4 和 C_5 组分。一般说,此测定值与实际量的误差为 $\pm 5\%$ 。

所有液态产品经汇合并和水完全分离后,烃类部分脱丁烷。余下的稳定液体,为了分析上的方便,进行分馏从顶部得到三个馏分。第一馏分(初馏 $\sim 125^\circ F$)基本上包含了所有的 C_6 ,用气相色谱仪进行分析。第二馏分($125\sim 310^\circ F$)基本上包含了所有的芳烃,用质谱仪进行定量分析。第三馏分($310\sim 400^\circ F$)和第二馏分混合后再进行分析,如烃组成分析。这三个馏分混合后再进行汽油评价试验。从分馏塔底部出来的产物代表燃料油,用以进行全面评价。直到 C_6 芳烃的各个组分以及燃料油都可定量确定其产率。

* 为一种高镍铬合金——译注。

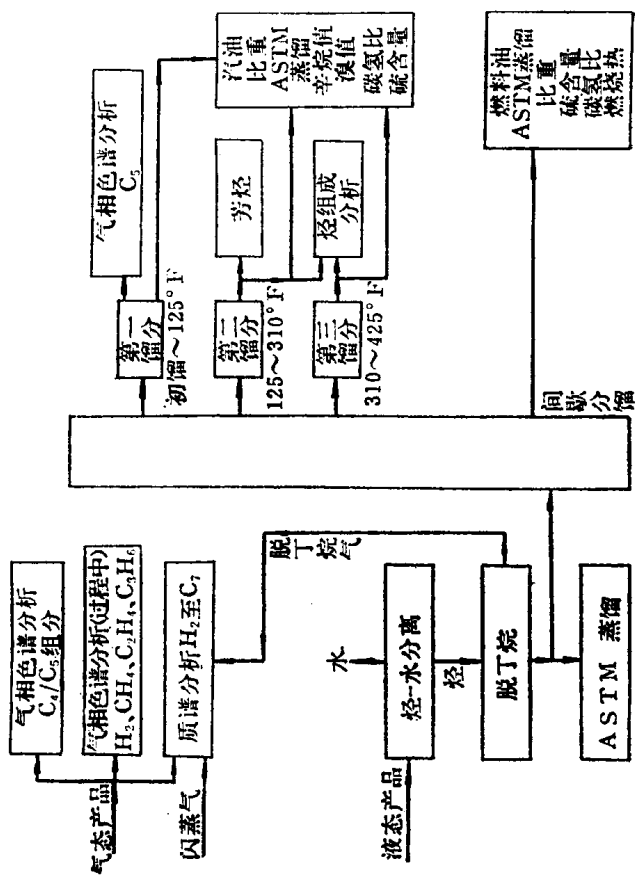


图 2 分析流程示意图

表 1 石脑油裂解——中试和工业生产的对比

	工业生产	中 试	工业生产	中 试
运转编号	° 5	9762-1	°20	9770-6
原 料	——B——		——A——	
最高温度 °F	1466	1466	1460	1463
汽油比 (重量)	0.49	0.50	0.50	0.51
产率, % (重量)				
H ₂	0.7	0.7	0.5	0.6
CH ₄	14.5	14.1	13.8	14.0
C ₂ H ₂	0.1	0.2	0.15	0.3
C ₂ H ₄	22.6	22.5	22.5	22.9
C ₂ H ₆	6.1	6.1	5.7	5.4
C ₃ H ₄	0.3	0.5	0.35	0.5
C ₃ H ₆	17.5	17.8	16.6	16.3
C ₃ H ₈	0.6	0.7	0.6	0.7
C ₄ H ₆	3.9	4.3	—	4.3
C ₄ H ₈	7.4	7.3	9.0	6.2
C ₄ H ₁₀	0.3	0.4	—	0.5
汽油	24.3	23.6	25.3	25.0
燃料油	1.75	1.8	5.5	3.3
尾气/乙烯(重量比)	0.672	0.66	0.637	0.638

中试到工业化的放大

在整个操作中, 最尖锐的可能问题是“这些研究结果能否直接用于放大的目的?” 答案是“可以的”。表 1 所列数据就说明了这个问题, 其中列举了两个特定原料进行中试和工业规模操作时所得的产率和操作条件。中试数据和生产数据之所以如此接近, 其主要原因是这套中试装置能够如实地反映出重复工业裂解炉的温度、温度分布、压力、压力降以及接触时间分布的情况, 所以可利用这些数据直接放大。

操作步骤

在开始一系列的运转前，装置必须具备如下几个前提：

- (1) 装置必须进行一次气流试验，保证没有堵塞现象。
- (2) 进行一次反应器试压。(3) 整个系统进行试压。
- (4) 反应器进行硫化。

在上述步骤完毕后，进行一次“核对”运转，即采用上次的操作条件来确定反应器的现状。运转一直进行到试验结果能重复其它核对运转的结果。生产中用的分析仪器能迅速提供反应器的情况。表2示出在不同时间内进行运转的一些比较。显然，操作条件及其有关产率可以重复二至四次运转后，需进行另一次核对试验，这取决于操作的严格程度。如果核对试验结果很成功，则可继续进行另外二至四次运转。然后，此系统再进行一次核对，按其结果可以判断继续运转或开始除焦。

由于结焦，产生了反应器结垢，可由压力降的显著增加或尾气/乙烯重量比的增大看出来。如果两种现象都存在，试验应停止，开始除焦。除焦后，反应器再进行硫化，然后进行核对试验。如果核对满意，运转方案可以继续。

在某些情况下，在“平衡运转”进行之前，需要对操作条件进行“筛选”。只要改变一下过程的变数，并观察其对不断检验气态出料的光密度仪和色谱仪的反映就可以知道了。例如，可以事先规定一合理的乙烯产率和尾气比，再定出最佳的一些过程变数以提供这些要求。所以，获取最大产率或最适宜操作条件是很容易做到的。

对于从乙烷到柴油各种原料，在中试装置上已进行了数百次的“平衡运转”和无数次的筛选运转。这些试验结果已

用于工业裂解炉的设计之中。关于中试数据如何运用到大型炉设计将于下节内列举之。

表 2 重 复 性 数 据

运 转 编 号	9768-7	9769-2	9970-3	9943-1	9945-1
原 料	— A —			— D —	
最高温度 °C	827	827	826	859	860
汽油比 (重量)	0.50	0.50	0.50	0.51	0.51
产率, % (重量)					
H ₂	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8
CH ₄	12.6	12.8	13.2	14.7	15.5
C ₂ H ₂	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4
C ₂ H ₄	25.3	25.4	25.6	26.5	26.9
C ₂ H ₆	3.6	3.8	4.1	4.6	4.6
C ₃ H ₄	0.5	0.6	0.6	0.7	0.8
C ₃ H ₆	15.8	15.5	15.8	14.4	14.1
C ₃ H ₈	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4
C ₄ H ₆	4.8	4.9	5.0	4.4	4.5
C ₄ H ₈	5.9	5.8	5.8	3.9	3.6
C ₄ H ₁₀	0.6	0.6	0.5	0.2	0.2
C ₅ ⁺ 液体	29.3	29.0	27.7	29.1	28.2
尾气/乙烯 (重量比)	0.526	0.533	0.543	0.584	0.606

工业裂解炉的设计

反应盘管的设计变数

为了识别过程的自变数和参变数,设想一根盘管,其内径已固定,而且为了压力降缘故实际长度和当量长度之比也已固定。对这根盘管,可以任意设立一些操作变数如下:

(1) 烃油进料的成分; (2) 烃油进料速率; (3) 汽烃重量比; (4) 盘管的出口流体压力; (5) 盘管的出口流