

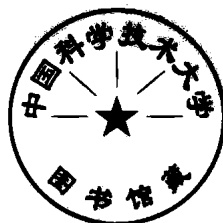
石油烃裂解技术

兰州化学工业公司石油化工厂编

石油化学工业出版社

石油烃裂解技术

兰州化学工业公司石油化工厂编



石油化学工业出版社

内 容 简 介

本书共分六章，介绍了高温裂解石油烃原料制取烯烃的各种方法、裂解工艺过程、技术经济指标、各种裂解炉炉型的构造和特点，其中着重介绍了管式炉裂解法和砂子炉裂解法。同时，还就裂解原料、裂解的化学过程、裂解产物的后处理以及选择炉型应考虑的因素等作了简要叙述。

本书可供石油化工战线的工程技术人员、设计和科研人员、工人、高等院校师生参考。

石 油 烃 裂 解 技 术

兰州化学工业公司石油化工厂编

*

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $16 \frac{1}{2}$

字数 363 千字 印数 1—3,050

1976年2月新1版 1976年2月第1次印刷

书号15063·化102 定价 1.30 元

内 部 发 行

前 言

当前，我国工农业生产正在出现新的跃进局面，化工战线和全国其他战线一样，形势很好，一个群众性的大办石油化工的热潮正在兴起，这是毛主席革命路线的伟大胜利。

在世界上，石油化学工业迄今已有五十余年的历史，但获得迅速发展并成为一个独立的工业部门还是在近二十年左右。石油化学工业的产品品种很多，成本低廉，因此，各国对它的发展都比较重视。

我国解放后，在党中央和毛主席英明领导下，石油化学工业有了很大的发展。但是，十几年来由于刘少奇、林彪一类骗子的反革命修正主义路线的干扰，使我国石油化学工业的发展受到了一定程度的影响。史无前例的无产阶级文化大革命清算了他们一伙破坏工农业发展的罪行，从而为我国迅速地发展石油化学工业扫除了障碍，开辟了广阔的道路。

石油化工产品千百种，烯烃是一类最基本的原料，其中尤其以乙烯和丙烯最为重要。石油化工的发展在技术上取决于石油化工原料的发展。因此，突破石油化工的原料工业即烯烃生产是发展石油化工的关键。烯烃生产包括石油烃的裂解和石油烃裂解气的分离精制两个部分，其中石油烃的裂解又是烯烃生产的关键。

目前，由石油烃生产烯烃的裂解方法有许多种。因地制宜地选择合理的裂解方法对石油化工的发展将有着极为重要的意义。为此，我们就几年来在烯烃生产方面取得的一些初步经验，学习兄弟单位烃类裂解的先进技术，并遵循毛主席

“洋为中用”的教导，对国外有关资料进行了收集和粗浅的整理，汇集成此书，供从事石油化工的同志们参考。

由于我们实践不多，经验不足，水平有限，对于烃类裂解技术尚处于学习阶段，同时编写时间也很仓促，错误和不妥之处在所难免，请读者批评指正。

编 者

一九七二年十一月

目 录

前言

第一章 烃类裂解制取烯烃技术概况	1
第一节 我国烃类裂解技术飞速发展	5
第二节 国外烃类裂解技术发展概况	7
第二章 裂解原料和裂解的化学过程	26
第一节 裂解原料	26
一、气态烃原料	26
二、液态烃原料	42
第二节 石油烃裂解的化学过程	52
一、烷烃的裂解趋向	53
二、环烷烃的裂解趋向	55
三、芳香烃的裂解趋向	57
四、烯烃的反应趋向	58
五、石油原料的裂解	60
第三节 烃类裂解热的计算	62
第四节 影响裂解过程的主要因素	66
一、温度	66
二、停留时间	68
三、压力	69
四、烃类裂解过程中的结焦及其抑止方法	70
第三章 管式炉裂解法	75
第一节 管式炉裂解工艺过程	77
一、横管方箱炉的裂解工艺过程	80
二、鲁姆斯裂解法的工艺过程	85

三、斯东-韦勃斯特裂解法的工艺过程	89
四、凯洛格裂解法的工艺过程	92
五、三菱油化裂解法的工艺过程	92
六、福斯特-惠勒裂解法的工艺过程	96
七、过热水蒸汽裂解法的工艺过程	100
第二节 管式裂解炉的各种型式	112
一、烃类高温裂解对管式炉的要求	115
二、管式裂解炉的各种型式	116
三、管式裂解炉炉型比较的因素	167
第三节 燃烧器和炉管材质	180
一、燃烧器	180
二、炉管材质	195
第四节 清焦及管式炉裂解的特点	214
一、清焦	214
二、管式炉裂解法的特点	217
第四章 流动床和移动床裂解法	219
第一节 砂子炉裂解法	223
一、砂子裂解技术的发展概况	223
二、砂子裂解法工艺原理	233
三、砂子裂解的工艺过程	237
(一) 工业化砂子炉裂解装置的工艺过程	237
(二) 半工业化砂子裂解装置工艺过程	304
第二节 其他流化床和移动床裂解法	333
一、TPC 裂解法	333
二、菲利普公司(Phillips)卵石加热器 (Pebble Heater) 裂解法	337
三、赫希斯特 (Höchst) 连续焦化法	341
四、BASF 流化床裂解法	346
五、BASF 流化流动床法	351

六、东大流化流动床法(又称K-K法).....	356
七、宇部强制循环流化床裂解法.....	358
八、粉末热载体稀相移动床法.....	371
第五章 其他裂解法	377
第一节 固定床蓄热炉裂解法.....	377
一、双筒双向逆流蓄热炉裂解法.....	380
二、双筒单向顺流式蓄热炉裂解法.....	389
三、其他型式的固定床蓄热炉裂解法.....	396
第二节 固定床蓄热式过热水蒸汽裂解法	405
一、吴羽高温水蒸汽裂解法.....	405
二、柯柏斯蒸汽裂解法.....	408
第三节 液体热载体裂解法	412
一、熔盐裂解法.....	412
二、熔融铅裂解法.....	425
第四节 氧化裂解法	428
一、火焰裂解法.....	428
二、原油常压浸没燃烧裂解法.....	436
三、其他氧化裂解方法简介.....	440
第五节 催化裂解法	456
一、卡泰洛催化裂解法.....	456
二、原油催化氧化裂解法.....	459
第六节 等离子体裂解法和加氢裂解法	460
一、等离子体裂解法.....	460
二、加氢裂解法.....	463
第六章 裂解气体的急冷过程	466
第一节 急冷过程	467
第二节 急冷过程的形式	471
第三节 急冷热交换器	473

一、壳管式急冷热交换器.....	474
二、日本三菱急冷热交换器.....	481
三、流化床急冷器.....	490
四、熔融铅浴急冷器.....	492
五、流化床内部管束急冷器.....	492
插图索引.....	509
主要参考文献.....	516

第一章 烃类裂解制取烯 烃技术概况

石油化学工业是近二十几年来迅速发展起来的一个工业部门，它的兴起使整个化学工业发生了很大的变革。特别是近几年来，作为石油化学工业的一个重要方面——烯烃生产发展很快，是整个化学工业领域中最活跃的一个方面。

石油烃是许多种烃类组成的混合物。利用石油或石油馏份作原料，通过高温裂解生产化工产品的基 础 原 料——烯烃，起始于二十年代。初期进展缓慢，直到第二次世界大战后，合成塑料如聚乙烯、聚苯乙烯；合成纤维如尼龙纤维、聚酯纤维、聚丙烯腈纤维；合成橡胶如丁苯橡胶、丁腈橡胶等相继出现，促使石油化学工业从五十年代起飞跃发展。

裂解石油烃可制得乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔，同时还得到苯、甲苯、二甲苯和萘。烯烃、芳烃和炔烃是生产三大合成材料（合成塑料、合成纤维和合成橡胶）和新三大合成材料（合成纸、合成木材和合成皮革）以及各种有机化工产品的基 础 原 料，其中尤以乙烯和丙烯在石油化工原料中占有特殊的重要地位。从乙烯和丙烯出发可以合成上百种有机化工产品，如图 1-1 和图 1-2 所示。

这些有机化工产品，对发展国民经济、巩固国防、支援世界革命和提高人民生活，起着极为重要的作用。例如：1970 年每辆汽车平均用塑料达四十几公斤。作为重要战略物资的合成橡胶，一艘三万五千吨军舰需用六十多吨，一辆坦克需用八百余公斤，一架飞机需用六十余公斤。纤维增强

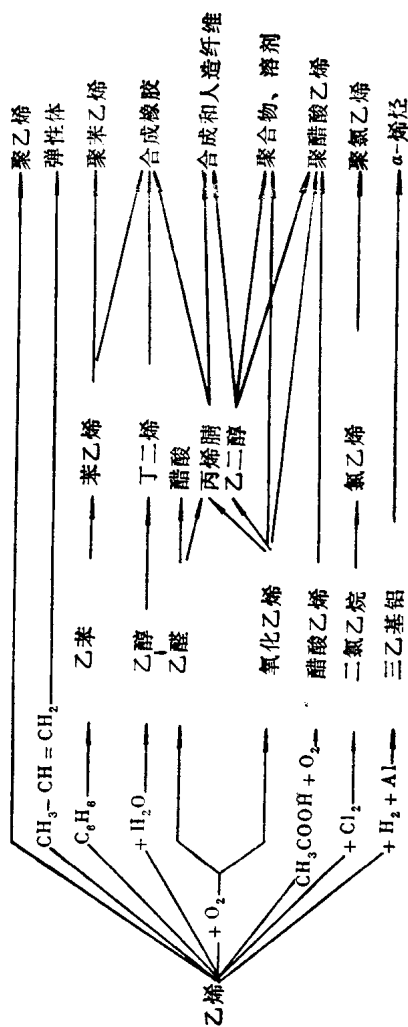


图 1-1 乙稀的衍生物

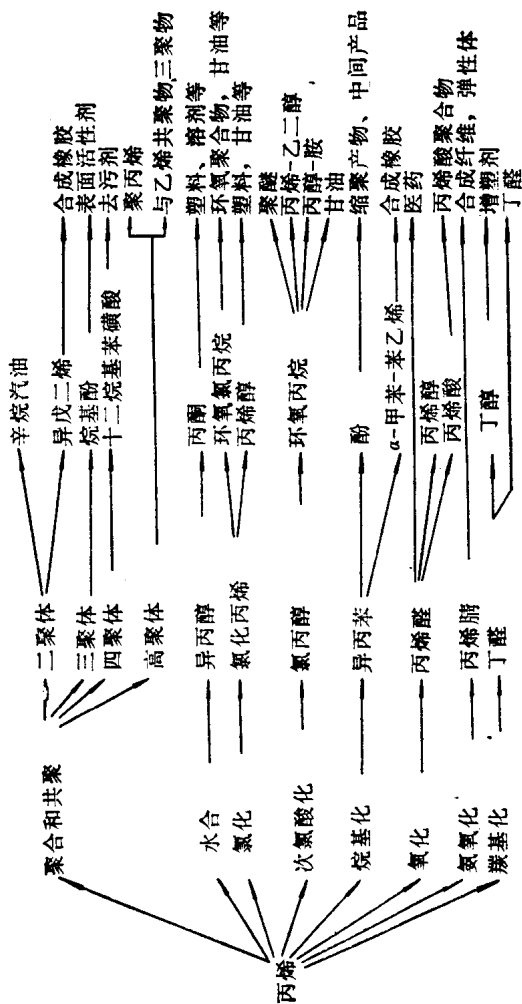


图 1-2 丙烯的衍生物

表 1-1 1960~1970年六个资本主义国家的乙烯产量

单位: 万吨

国 别	年 别	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1980*
日 本		7.8	10.7	28.2	34.6	50.5	77.7	106.5	196.8	179.8	289.4	310	670
美 国		247	256	284.5	340	391.5	433	480	507.5	568.5	681.8	767	1580
法 国		8.2	8.8	12.7	15.3	17.7	22.4	27.6	37.6	53.4	76	105	
西 德		22.8	27.8	88.7	44.6	60	69.4	89.2	122.8	150	193.3	204	
意 大 利		—	12.4	16.6	20.1	23	35.2	47.8	64.4	65	—	93	>1310
英 国		80	91	—	44.3	50	52.9	57.1	68.8	69.1	87.5	98.1	
总 计		—	115.8	—	498.9	592.7	690.6	808.2	922.7	1080.8	—	1579.1	3560

* 估计产量

塑料坚硬似钢，而重量仅为钢的五分之一，在宇宙飞行器上已开始应用，有逐步取代飞行器全部金属结构的可能。一吨合成纤维可代替二十五亩棉田。因此，石油化学工业已成为国民经济中不可缺少的一个重要工业部门。由于乙烯在石油化学工业中占有特殊的重要地位，所以一般用它的产量来衡量一个国家石油化工发展的水平。1970年资本主义国家乙烯总产量已达2000万吨左右。发展中的国家乙烯产量已从1965年的11万吨发展到1970年的200多万吨，其中非洲地区约3万吨，亚洲地区为100万吨左右，拉丁美洲地区为115万吨左右。

几个主要资本主义国家近十年来乙烯的产量见表1-1。

随着石油化工的迅速发展和对烯烃需要量的大幅度增长，制造烯烃的烃类裂解技术相应地也有了很大的发展。近几年来，烃类裂解技术的发展情况基本上可归纳如下几个方面：

1. 裂解原料趋向重质化。从以往的乙烷、丙烷、石脑油等轻质原料逐渐发展到采用煤油、粗柴油、重油、原油闪蒸馏份以及原油等重质原料；
2. 采用高裂解温度、短停留时间的深度裂解技术，以提高乙烯的收率；
3. 裂解装置的生产规模向着有一定限度的大型化以及控制自动化和企业联合化方向发展；
4. 积极开展重质烃裂解技术以及烃类裂解联产乙烯、乙炔的技术研究工作；
5. 裂解产物的全面综合利用和加强“三废”处理。

第一节 我国烃类裂解技术飞速发展

解放前，我国深受帝国主义、封建主义和官僚资本主义

重重压迫和剥削，经济十分落后，工业寥寥无几，石油化学工业则完全是一个空白点。解放后，在伟大领袖毛主席和党中央的英明领导下，我国工农业迅速地发展起来，作为一个新的工业部门，石油化学工业从无到有，从小到大有了阔步发展。目前，我国已经建立起一批规模比较大的石油化工企业，同时，遍及全国各地的中小型石油化工企业不断涌现，我国石油化工战线的形势越来越好。我国第一套自己设计、制造和安装的年产2万吨乙烯的管式炉裂解装置已经历了实践考验。实践证明工艺成熟，技术比较先进，所产乙烯和丙烯纯度达到和超过设计指标。全国各地大中小型石油化工联合企业的建立，为我国石油化工的大发展提供了经验、技术和培养了队伍。

我国重质油路线的蓄热炉裂解技术，在生产实践中不断完善，单组炉的生产能力不断扩大。蓄热炉裂解装置的原料——原油或重油来源广；装置结构不需要贵重的合金钢材，设备容易解决；但产量低，气体不易分离，综合利用较差，经济合理性欠佳。除此之外，我国各地科研单位、生产厂矿和高等院校遵照毛主席“打破洋框框，走自己工业发展道路”的伟大指示，正在对裂解重质油的各种裂解方法进行积极地广泛地研究和试验。例如，原油全馏份砂子裂解法、融盐炉裂解法、过热水蒸汽裂解法、火焰裂解法、流态化流动床裂解法、脉动氧化裂解法以及管式炉重柴油裂解法等。

当然，我国石油化学工业正处于大发展的初期，烃类的裂解、分离技术刚刚开始掌握，以乙烯、丙烯等低碳烯烃为龙头的石油化学工业体系刚刚着手建立，为石油化学工业配套的设备、材料的研究、试制和成套供应问题正在落实。因此，我国石油化学工业正处于大突破的前夜。

但是，由于刘少奇、林彪一类骗子的反革命修正主义路线对毛主席的革命路线的干扰，使我国石油化学工业的发展过程受到一定影响。就目前情况而言，与国外相比差距还较大，主要表现在产品品种较少、产量较低、工艺较旧，与巩固无产阶级专政，加速社会主义建设和支援世界革命的要求远远不相适应。

“路线是个纲，纲举目张”。“中国应当对于人类有较大的贡献”。党和毛主席的英明领导，毛主席的无产阶级革命路线，经过无产阶级文化大革命锻炼的勤劳、勇敢、聪明才智的伟大的中国人民；拥有丰富的石油资源以及已初具规模的石油化学工业，这一切为飞速发展我国石油化工奠定了坚实的基础。奋战在石油化学工业战线的工人阶级、工程技术人员和干部，一定要坚持独立自主，自力更生，艰苦奋斗的伟大方针，树立无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰，为在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义现代化的强国，以只争朝夕的精神，把我国的石油化学工业多、快、好、省地搞上去，为落实毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针，为更好的支援世界革命做出更大的贡献。我们坚信，在毛主席无产阶级革命路线指引下，在“鞍钢宪法”的光辉旗帜照耀下，我国石油化学工业即将出现一个更加生气勃勃的大发展的新局面。

第二节 国外烃类裂解技术发展概况

国外，特别是帝国主义和社会帝国主义国家出于扩军备战的_{政治}需要和垄断资产阶级唯利是图、追逐高额利润的阶级本质，采取了许多措施，加速发展石油化学工业。在建

设、设备制造和科学研究等方面的投资均占工业总投资额的很大比重。因此，国外石油化工年产量增长率较其他工业部门高，发展较快。日本、西德等国用了大约二十年左右的时间，大体上完成了从煤系原料到石油系原料的转换，建立起一系列庞大的烃类裂解装置，大量生产有机化工产品的基础原料——乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、萘以及乙炔等。追逐高额利润和争夺国际市场，推动其生产规模还在继续恶性膨胀。预计，今后世界烃类裂解技术的趋向是：

1. 原料趋向重质化

裂解原料的选择是十分重要的，它对石油化学工业的发展起着重大的作用。原料决定产品的成本。一般情况下，生产一吨合成材料往往需要3~5吨原料，原料约占产品成本的80%以上；另外，所用原料不同，生产工艺、生产规模和产量以及综合利用程度也不同。原料的选择决定于当时的技术状况和当地资源情况。世界各国发展石油化工所选择的原料，无论是美国，还是西德、日本和苏联，初期总是选择适于技术容易，操作方便的裂解方法所需的原料，一般从轻质烃原料开始。

近十余年来，裂解原料日益趋向重质化。最早美国建立的裂解制取烯烃的装置多以湿性天然气中的乙烷、丙烷为原料。1964~1965年期间欧洲和日本新建的装置多以拔头油、石脑油为基本原料。1967年以后，逐渐转向采用全沸程石脑油和粗柴油为裂解原料，而且加紧对原油为原料的裂解技术的试验研究工作。据报导，260~420℃柴油裂解问题已解决并实现了工业化。但是，当前主要的裂解原料仍然是石脑油。原料重质化的趋向如图1-3所示。预计七十年代，原料重质化将继续发展，原料结构将发生重大变化。