

蓄热炉裂解

北京化工三厂合编
清华大学

石油化学工业出版社

解 裂 炉 热 蓄

北京化工三厂合编
清华大学

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书根据几年来重油蓄热炉裂解制取乙烯、丙烯等基本有机原料的实践经验,介绍蓄热炉裂解的基本原理,几种类型的蓄热炉,工艺流程,生产操作及主要设备。书中还对高温烯炔蓄热炉做了介绍。书后附有关蓄热炉的工艺计算供参考。

本书供从事蓄热炉裂解的操作工人阅读,也可供技术人员参考。

蓄 热 炉 裂 解

(只限国内发行)

北京化工三厂
清华大学 合编

*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

天水新华印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本787×1092 1/32 印张 5

字数108千字 印数 1—3,850

1976年2月第一版 1976年2月第1次印刷

书号15063·化36 定价0.42元

毛主席语录

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，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的现代化的强国。

目 录

第一章 蓄热裂解原理	(1)
第一节 原料	(1)
一、原油.....	(1)
二、重油.....	(3)
三、液态烃.....	(5)
四、油田气和炼厂气.....	(5)
第二节 裂解反应原理	(7)
一、裂解反应.....	(7)
二、裂解反应是一个吸热反应 ——裂解热力学的基本知识.....	(10)
三、裂解反应的机理.....	(16)
四、裂解反应的速度.....	(21)
第三节 裂解过程的影响因素	(23)
一、实验方法.....	(24)
二、温度的影响.....	(25)
三、停留时间的影响.....	(28)
四、水蒸汽量的影响.....	(33)
五、原料组成的影响.....	(34)
六、焦炭的生成.....	(35)
第四节 裂解产品	(39)
一、计算方法.....	(39)
二、裂解产物.....	(43)
第二章 蓄热裂解生产工艺过程	(48)
第一节 各种炉型生产流程比较	(48)
一、单筒顺向蓄热裂解炉.....	(48)
二、双筒单向顺流蓄热裂解炉.....	(50)
三、双筒双向逆流蓄热裂解炉.....	(53)
第二节 生产工艺过程	(58)
一、生产周期阶段分配.....	(58)
二、生产工艺过程.....	(59)

三、生产控制条件·····	(64)
第三节 生产操作·····	(65)
一、开车·····	(65)
二、正常运转·····	(66)
第四节 生产中不正常现象及处理·····	(68)
一、生产中不正常现象·····	(68)
二、停车处理·····	(70)
第五节 生产控制仪表·····	(72)
一、程序自动控制方法的讨论·····	(72)
二、仪表、检测仪表·····	(86)
第三章 设备构造及选择 ·····	(88)
第一节 定型设备·····	(88)
第二节 非定型设备·····	(89)
一、蓄热炉炉体·····	(89)
二、急冷器·····	(101)
三、水洗塔·····	(103)
四、气液分离器·····	(103)
五、原料油中间贮罐·····	(105)
六、贮气柜(湿式)·····	(106)
第四章 主要技术经济指标 ·····	(108)
第一节 技术经济指标·····	(108)
第二节 综合利用·····	(109)
一、石油树脂的生产·····	(110)
二、从裂解副产焦油制取有机化工原料·····	(114)
第五章 安全生产 ·····	(119)
第一节 生产工艺设计对安全要求·····	(119)
第二节 生产操作中应注意的问题·····	(120)
第三节 设备的维护及保养·····	(121)
第六章 高温烯炔蓄热炉 ·····	(124)
一、什么是高温烯炔蓄热炉·····	(124)
二、高温烯炔蓄热炉的流程、操作及设备·····	(126)
三、烯炔炉的产品·····	(130)
四、对烯炔炉的讨论·····	(132)
附录 蓄热炉的工艺计算 ·····	(138)

第一章 蓄热裂解原理

蓄热炉的工作原理是先用燃料在燃烧室燃烧，并使高温的烟道气通过蓄热砖，加热蓄热砖把热量蓄积起来，并达到裂解所需的温度，然后投入原料油，利用炉内储蓄的热能使之进行裂解反应制取气态和液态产品。

在这一章我们主要讨论用什么原料来进行蓄热裂解；裂解反应是怎样进行的？有哪些因素影响裂解炉的生产？裂解的主要产品性状如何？希望通过对这些问题的讨论，能对裂解的原理有初步的了解，并用其中讲到的理论指导我们正确地选择原料及工艺条件，更多更快更好更省地生产国家需要的各项石油化工产品。

第一节 原 料

蓄热炉的优点之一是“吃粗粮”——即对原料的适应性强，究竟哪些油可以做蓄热炉的原料呢？

一、原油

原油是开采出来的未经过加工处理的石油。它是一种黑褐色粘稠的有气味的液体。它不是一种单纯的化学物质，而是由好几百种碳氢化合物所组成的混合物，成份非常复杂，各地的产品亦不相同。在表 1—1 中我们列举几种主要原油的性质。

各种原油不仅其物理性质不同，而且其化学组成也有很大差别。其主要成份则为烷烃、环烷烃和芳香烃（此外还含

表1—1 几种主要原油的性质

比 重 (d_4^{20})	0.8604	0.90	0.8717	0.8371	0.8697	0.8523	0.8665	0.8497
粘度, 厘泊(50℃)	23.79	10.39	11.3	4.94	19.23	10.03	2.19	13.66
闪点(开口) (℃)	38	25	32		36			29
凝 固 点 (℃)	23	28	26	8	-50	-2	26.5	28
分 子 量	283			280	299	260		
含 硫 (%)	0.11	0.68	0.94	0.11	0.04	0.59	1.66	0.079
含 氮 (%)	0.15	0.37	0.187		0.25	0.22		0.071
机械杂质 (%)	无	0.15					0.826	
含 蜡 量	28.7	14.5	19.45		2.04	14.0	31.0	22.8
沥 青 质 (%)	0.98	0.05	1.9	1.4	0.01	0.1	7.52	
胶 质 (%)	15.9	19	4.7	12.3	12.9	13		7.66

有少量氧、硫、氮和金属的化合物)。石油中实际上不含烯烃。根据石油中的主要成份可以把原油分为三大类：烷基石油(或称石蜡基石油)、环烷基石油(或称沥青基石油)和混合基石油。石蜡基石油中含芳香烃很少, 象我国有些石油是属于这一类的; 而沥青基石油中环烷烃、芳香烃却含的很多, 象罗马尼亚和苏联的许多石油是属于这一类的, 混合基石油是介乎这二类之间的石油。下面表 1—2 中我们列举一种石油的各馏份收率及族类组成(见表 2)。

目前我国许多蓄热炉使用原油做原料油来制取烯烃取得了较好的效果。它的主要特点是: 比较经济, 它的价格仅为轻油的一半左右, 容易得到。根据生产的经验在选用时有两点值得注意的:

(一) 因为原油是一个馏程很宽的混合物, 所以在油品入炉前的保温阶段中如处理不当容易使低沸点的馏份馏出,

表1—2 某原油各馏份的收率及族类组成

馏程	收率占原油重量%	族类组成%					
		芳烃	环烷烃	烷烃	正构烷烃	异构烷环烷烃	胶质
初馏点~95℃	2.40	2.7	36.2	61.1			
95~122℃	2.40	4.1	42.6	53.3			
122~150℃	2.60	6.8	35.4	57.8			
150~200℃	2.60	12.5	17.9	69.6			
煤油馏份							
130~210℃	6.7	12.6					
130~240℃	9.9	12.6					
180~300℃	13.2						
180~310℃	14.5						
轻柴油馏份							
200~250℃	5.5	10.7			39.8	49.5	
250~300℃	6.5	9.5			47.0	43.1	0.4
300~350℃	8.0	12.3			51.5	35.9	0.3

引起安全事故。

(二) 在选用中也应注意原油的化学组成，一般认为石蜡基的原油的产气率及烯烃的产率都比沥青基的原油为高。

二、重油

重油又叫渣油是炼油厂对原油进行各种加工，从中提取了汽油、煤油、柴油、润滑油、蜡油等各种产品后剩下的残油。它是一种黑色的粘稠的液体，流动性很差，一般要加热到六、七十度才能用泵抽出。随着加工深度的不同重油的产量约为原油的20~40%。

由于炼油厂的加工的不同,有的只有常压蒸馏,有的还有减压蒸馏等项操作,加上原油的性质也在一定范围内变化,所以得到的重油的性质也在较宽的范围内变化。在表1—3中我们举出几种重油的特性。

表1—3—1 几种重油的性质

性 质	No.1	No.2	No.3	No.4
比 重(d_4^{20})	0.91~0.92	0.903	0.88~0.94	d_4^{15} 0.909
凝 固 点($^{\circ}\text{C}$)	28	35		
闪点(开口)($^{\circ}\text{C}$)	230	226		- 2.5
粘 度(厘泊)	14.37(60 $^{\circ}\text{C}$)	7.9(E°_{100})	13.91	102秒 $^{-1}$ (50 $^{\circ}\text{C}$)
康氏残碳(%)		7.65	7.819	7.39
含 碳(重量%)		86.53	86	
含 氢(重量%)		12.92	12	
C/H		6.7	7	
热 值		10750	10070	10000

表1—3—2 重油中各组份的含量

组 份	沥青质	胶 质	饱和烃	轻芳烃	中芳烃	重芳烃	总 计
重 量%	7.4	22.4	21.4	28.0	6.06	10.05	95.5

重油一般用做锅炉燃料,现在也大量的用做蓄热炉的原料油。取得了很好的效果。

重油做裂解原料的特点是原料经济,容易得到。它的价格只相当于原油的三分之一到四分之一,相当于轻油的六分之一到七分之一。缺点是重油的残碳值较高,在操作中容易引起炉子结焦,影响炉子的操作。我国工人阶级和革命技术人员已总结出了不少用蓄热炉进行重油裂解的经验,使炉子

能够长期运转。这些我们在第二章还要向大家介绍。

三、液态烃

通常用做石油化工裂解原料的液态烃主要是轻油和轻柴油。

轻油又叫石脑油，又叫直馏汽油，它是原油直接蒸馏所得的沸点在初馏点（约 60°C ）到 150°C （或 200°C ）之间的一种沸点很宽的馏份。其比重为0.7左右，含氢量约15%（重量）。轻油的辛烷值很低不适于做汽车或飞机的燃料，因而常常用做石油化工的原料。它裂解的特点是产气率高，烯烃的收率较高，操作容易，设备不易结焦。目前大量用做管式炉裂解的原料。

轻柴油是原油蒸馏中 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的馏份，它在原油蒸馏中所占的比例是较大的，约相当于原油重量的百分之二十。其含氢量比轻油低约为13%，比重 $0.84\sim 0.88$ 。因其含氢量低，故用于管式炉裂解时较容易结焦，但由于其量大，目前也已开始用做裂解原料了。

四、油田气和炼厂气

油田气是和石油一起埋藏在地下的气体，在开采石油时随油一起采出并分离出来叫油田气或石油伴生气。也有从不产石油的气井中喷出的气体叫做天然气。

油田气几乎全部是饱和碳氢化合物组成的。主要含有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷以及少量的轻汽油。另外有时还含有少量的硫化氢、二氧化碳和氢气。通常依甲烷含量的多少把油田气分为干气和湿气。干气主要是甲烷组成的，而湿气除甲烷外还含乙烷、丙烷和丁烷。油田气组成举例如表1—4。

炼厂气是石油加工过程中副产的各种加工气体的总称。

表1—4 油田气组成 (体积%)

组 份	干 气	湿 气	组 份	干 气	湿 气
甲 烷 CH_4	83.7	10.7	丁 烷 C_4H_{10}	—	19.7
乙 烷 C_2H_6	0.6	17.8	戊 烷 C_5H_{12}	—	8.4
丙 烷 C_3H_8	0.2	35.7	二氧化碳 CO_2	11.5	7.5

它也分为干气 (气态烃) 和液化气 (液态烃) 两种。干气主要含有氢气、甲烷、乙烷、乙烯等不凝气体, 液化气主要是 C_3 、 C_4 馏份。其代表组成及加工时气体产率列于表 1—5 表 1—6 之中。

表1—5 炼厂液化气组成

组 份	重量%	体积%	组 份	重量%	体积%
C_2	0.1	0.2	丁 烯 - 1	17.5	6.4
丙 烷	9.7	11.3	异 丁 烯		9.4
丙 烯	23	30	反 丁 烯 - 2	10	9.2
正 丁 烷	5	4.5	顺 丁 烯 - 2	6	5.5
异 丁 烷	22	18.7	C_5	6.7	4.8

表1—6 炼厂主要装置气体产率

(对进料重量的百分比)

装 置	气 态 烃	液态烃	装 置	气 态 烃	液态烃
催化裂化	3	10	减粘裂化	1.3	
新型催化裂化	2	5	铂 重 整	高压气(含 H_2 气体)3	
热 裂 化	6.5	2.5			
焦 化	7	2			

油田气和炼厂气的共同特点是含氢量高, 输送方便, 在

炼厂或油田附近也容易得到,用做裂解原料时操作方便,设备不容易结焦,因此都是石油化工的好原料。它们大多用做管式裂解炉的原料,只有甲烷因其裂解所需的温度高故多用于其他炉型。例如用做高温烯炔蓄热炉的原料以制取乙炔和乙烯。

第二节 裂解反应原理

毛主席指出:“每一事物的发展过程中存在着自始至终的矛盾运动”。在石油的热解过程中始终贯穿着化分和化合这一对矛盾,进行着两种相反的反应,一种是大分子烃类裂解成为小分子烃类的反应——化分;另一种是小分子烃类聚合或缩合成大分子烃类的反应——化合。前一种反应可以从石油及其馏份中获得乙烯、丙烯等烯烃,后一种反应使烯烃和其他烃类(如炔烃或芳烃等)变成焦油。这两种反应是矛盾的,它们是对立统一的,在一定条件下可以互相转化。在裂解时分解的反应是矛盾的主要方面,也是我们希望进行的反应,因此要研究转化的条件,使反应有利于烯烃的生成。

一、裂解反应

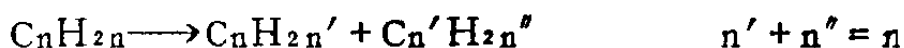
裂解时究竟进行了哪些反应?在第一节已介绍过裂解原料通常是很复杂的混合物,其中含有多种烷烃、环烷烃及芳香烃,所以裂解反应是非常复杂的,无法一一列出。我们把其中的主要过程归纳为以下五种反应:

1. 烃类沿C—C键的裂解反应,简称断链反应:

① 烷烃类分解成为较小分子量的烷烃和烯烃:

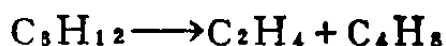


② 烯烃类裂解为分子量较小的烯烃:

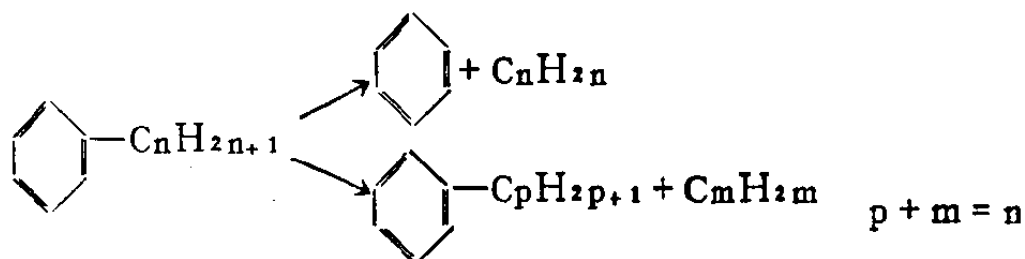


③ 环烷烃由于环的断开而变为烯烃,例如环己烷可进

行如下的反应：

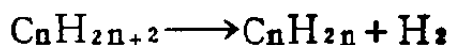


④ 具有侧链的芳烃裂解使其侧链断开而变成烯烃：

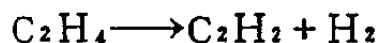


2. 烃类脱氢反应生成烯烃：

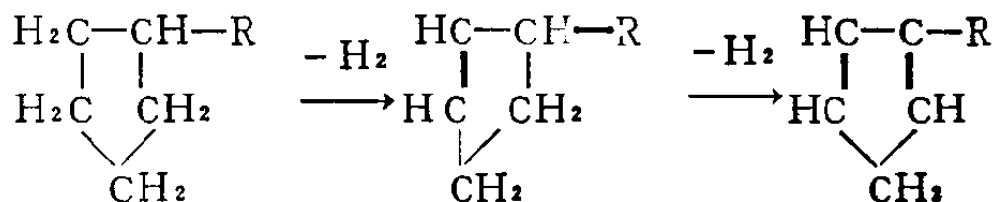
① 由烷烃生成烯烃：



② 由烯烃生成双烯烃或炔烃：

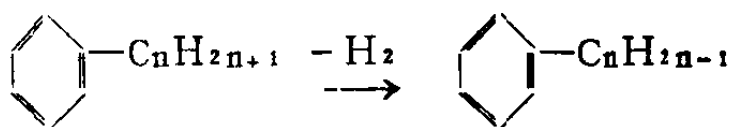


③ 由环烷烃生成环烯烃：



(式中R表示烃基)

④ 生成侧链上带双键的芳香族烯烃：



3. 引起反应物结构变化的反应——异构化及缩聚反应：

① 烷烃链、环烷烃的核及芳香烃的侧链的异构化反应：

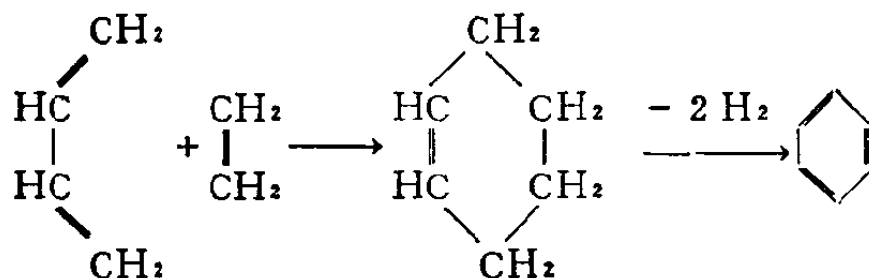
异构化反应是使烃类结构改变的反应，如直链烃变为支链烃，正丁烷在一定条件下转变为异丁烷。而烃类结构改变生成芳烃的反应通常叫做芳构化反应，例如环己烷逐步脱氢生

成苯，这类反应在生产芳烃中是很有用的。

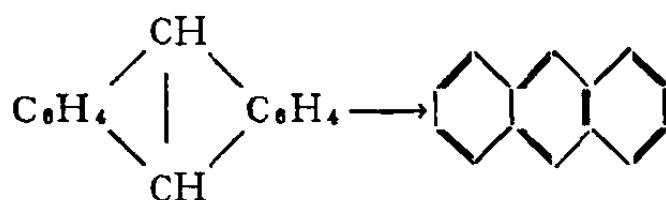
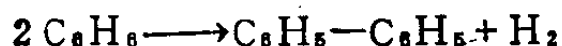
② 烯烃的聚合：例如乙烯的聚合：



③ 烯烃成环，例如：

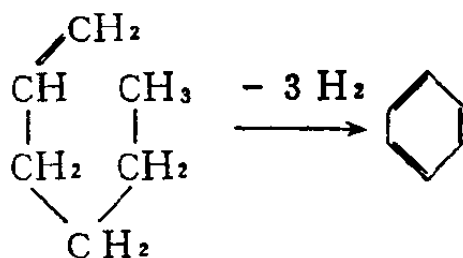


④ 芳香烃的缩合：



由于脂肪族基团搭桥又有新的环产生。这类反应不断进行下去将使产物含氢量越来越少，最后生成沥青质重焦油乃至焦炭。

⑤ 有六个或更多碳原子的烯烃的芳构化：

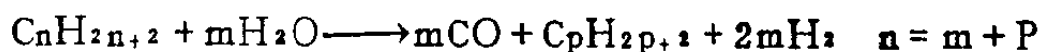


4. 在高温下发生各种烃类的深度裂解生成甲烷、氢和碳：



这反应在很高温下具有一定的反应速度。

5. 有水蒸汽参加的反应:



生成的一氧化碳还可以与水蒸汽反应生成二氧化碳和氢:



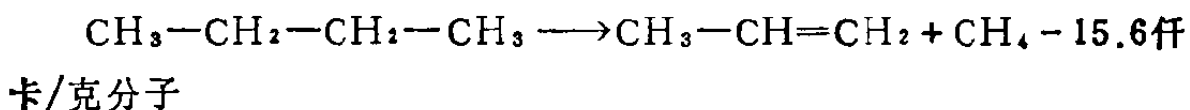
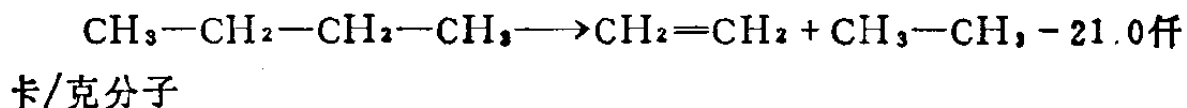
这就是水煤气反应。它是蓄热炉裂解气中含有一定量的一氧化碳和二氧化碳的原因。

反应 1、2、4 和 5 是吸热的, 而反应 3 是放热的。反应 1、2 是分解的反应, 而反应 3 是化合的反应。由上面的简单的叙述我们看到裂解反应是十分多变的。在这些反应中只有生成烯烃的反应是我们所希望的, 而它是由断链及脱氢反应生成的。而烯烃芳烃的缩聚反应则是生成焦油及焦的主要反应, 是我们在裂解中所不希望的。

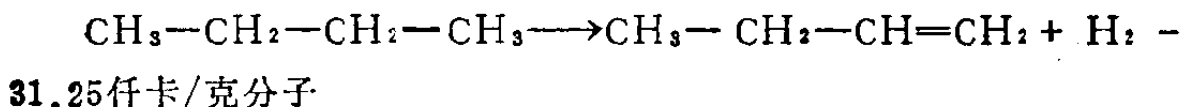
二、裂解反应是一个吸热反应——裂解热力学的基本知识

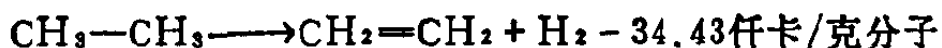
首先我们具体分析一下断链及脱氢反应, 在 827°C (1100°K) 下有如下的反应:

断链反应:



脱氢反应:





上面反应方程式中的热值表示反应热，数值前面负号表示吸热反应，正号表示放热反应。如上面丁烷断链生成乙烯和乙烷的反应吸热为21.0仟卡/克分子。反应热也可以表示为 $\Delta H_{1100^\circ\text{K}} = 21.0 \text{ 仟卡/克分子}$ 。这样表示的反应热符号与在方程式中相反。在不同温度下反应热是不同的，上面所给的都是指在827°C下的反应热，从实践中我们知道，对于吸热反应中吸热量大的反应一般较难进行些。由上面化学方程式比较脱氢反应需要的能量比断链反应更大些，故脱氢反应更难一些。这是因为碳—氢键比碳—碳键更强一些，这也可以从键能比较表看出来：

表1—7 键 能 的 比 较

C—H键的键能		C—C键的键能	
烃 类	键 能 仟卡/克分子	烃 类	键 能 仟卡/克分子
CH_3-H	102	CH_3-CH_3	82.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	97	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_3$	82.0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	92	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	81.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H}$	95	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$	81.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H}$	94	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	77.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	74.2
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-\text{H}$	97	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_3$	75.2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	89	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	60.4

由表1—7可看到碳—碳键断裂消耗的能量通常比碳—氢键断裂消耗的能量要少18~20仟卡/克分子。因此在裂解时