

重油裂解制气

石洪范 编著

中国建筑工业出版社

石油大学(北京)

重油裂解制气

石 洪 范 编 著

中国建筑工程出版社

前 言

1963年上海市公用事业研究所成功地进行了石油系原料的气化研究。从此以后,我国城市煤气的结构,随着石油资源的开发,起了很大的变化,即重油裂解煤气在城市煤气中的比率迅速增长了。重油催化裂解制气工艺具有投资小、上马快、设备制造容易、操作自动化程度高以及生产机动性大等优点,而且其油煤气的品质类似于焦炉煤气,可直接供作城市煤气。因此,近年来在国内获得迅速发展。迄今有的城市油煤气已占气源的30~40%,有的城市油煤气甚至超过了煤煤气。同时,不少大工业企业还各自建起了重油催化裂解制气站。

十几年来油制气生产的发展很快,但没有一本系统阐述这种工艺技术的专门书籍。这极不利于操作工人和技术、管理人员的培养。作者就是在这种切身体验下,鼓足勇气执起笔来的。本书叙述了重油催化裂解制气的基础技术知识,包括原理、设备、理论或经验设计计算方法、操作控制等;介绍了油制气常用的净化工艺及其新技术;并对近年来三废治理的实践经验加以小结,探讨了进一步防止污染的途径。

重油裂解工艺的设备 and 原理,也可适用于原油、轻油、柴油、液化石油气等多种原料的裂解或改制。近年来有的单位成功地完成了柴油裂解制气的工业试验,并投入生产。

在本书编撰过程中,曾得到上海市煤气公司、沈阳煤气公司、常州石油化工厂、天津市政工程设计院和长春市煤气公司等单位热情支持和帮助,特此表示感谢。

由于作者水平有限,谬误之处,恳请读者批评指正。

作者 1981年10月

目 录

前言	1
第一章 概论	1
第一节 重油裂解制气的意义	1
第二节 裂解制气方法综述	2
第三节 催化裂解原理	7
第二章 重油性质与油准备工艺	11
第一节 重油的性质	12
第二节 重油的选择	18
第三节 重油输送和装卸	22
第四节 油准备工艺	38
第三章 催化裂解制气工艺	42
第一节 翁尼亚-盖奇法	42
第二节 英国东南煤气局法	58
第三节 东京瓦斯法	64
第四章 裂解装置的工艺设计	77
第一节 物料计算	77
第二节 炉体设备的工艺设计	84
第三节 附属设备的工艺设计	94
第五章 自控系统	113
第一节 自控系统的通用部件	113
第二节 自控系统简介	122
第六章 操作与安全技术	132
第一节 烘炉	132
第二节 开工与操作	136

第三节 安全技术	154
第七章 煤气净化	161
第一节 焦油的脱除	162
第二节 脱萘	169
第三节 脱硫	176
第四节 脱苯	191
第五节 胶质和一氧化氮的脱除	200
第八章 三废治理	205
第一节 废气治理	205
第二节 污水治理	214
第三节 重油裂解焦油的处理	239

第一章 概 论

第一节 重油裂解制气的意义

用石油系原料制得的煤气，既可用作有机化工原料，又可用作城市煤气。其工艺和装置有下列优点：

(1) 投资少，设备费用低。同样产量时其设备费仅为煤干馏室式炉的20%。

(2) 装置紧凑，占地面积小。原料和副产品处理设备不需要很大的基地，单位面积产量大。

(3) 运转时开停简便。常温开动时，只需几小时就可运转，如将炉膛烧热以后，仅需几分钟即可开始运转。与运转伸缩性极小的焦炉相比，油煤气能调剂供需关系，辅助解决贮气罐容量不足的问题。

(4) 原料系液态，运输、装卸和供应方便，原料处理简单。

(5) 劳动力省，人工费少。装置均系自动控制，工作人员很少。

鉴于上述这些优点，尽管目前用石油系原料制气的成本较炼焦煤气为高，原料供应也较紧张，但在石油工业迅速发展的条件下，利用石油系原料制取煤气，首先是利用价格低廉的重油制气，充分发挥其投资少、上马快的优点，对于满足工业发展和人民生活的迫切需要具有十分重要的意义。

西欧各国近年来煤气工业的发展基本上以油煤气和天然

气为主，传统的煤煤气的比重已下降。五十年代以来，我国煤气工业正好也经历着这样一个历程。随着我国石油工业的发展，我国城市煤气的结构也在改变，即从原来以煤煤气占绝对优势的单一结构，发展到以液化石油气、油煤气和煤煤气三种组成的复合结构。迄今有的城市油煤气已占气源30~40%，有的城市油煤气甚至超过了煤煤气。

对于油煤气来说，原油、重油、柴油和石脑油等均可作为原料。从工艺上讲，用轻质油制气要比用重油制气更为有利，因为不仅其气化效率高，而且不产生焦油，烟尘和污水等污染问题也易解决。然而，重油价格便宜，仅相当于柴油的1/4，且不象原油可以提制许多轻质油品，它是原油经过炼制后的重质油品，利用重油制气体现了物尽其用。与重油直接当作锅炉和内燃机的燃料相比，重油裂解制气还是一个综合利用过程，可得到大量宝贵的化学副产品如苯、甲苯和萘等，能创造更高的经济价值。

第二节 裂解制气方法综述

裂解制气方法按气化机理大致可分为热裂解法、催化裂解法、部分氧化法、加氢裂解法和其它裂解方法。

热裂解法主要用于制造10000千卡/标米³左右的高热值煤气。它有间歇式和连续式二种，但在城市煤气工业中一般采用间歇式方法，即热裂解所需热量由加热阶段的燃烧热来补充。这种方法的原料适用范围广，从低级烃到重油都可使用。间歇生产在常压下进行，反应温度为800~900℃左右，制得的燃气主要为乙烯、甲烷、氢等，也生成一些C₄以上的烯烃和饱和烃类。我国某厂在850℃下热裂解重油所生产

的煤气成分列于表1-1中。

重油热裂解煤气实例

表 1-1

成 分	CH ₄	CO ₂	H ₂	O ₂	CO	N ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	(千卡/ 标米 ³) 高热值
体 积 (%)	42.76	2.4	20.54	1.0	1.4	1.81	1.64	25.94	0.40	2.47	9548

由于热裂解法所得的气体中含有大量的烯烃，因此这种方法在化学工业中广泛地被用来提取烯烃，进一步去合成多种化学产品。这种裂解气烃类多、含氢少、热值高、燃烧速度低，一般与其它热值较低的煤气，如水煤气、部分氧化法油煤气等混配后，作为城市煤气使用。

如果提高裂化温度，重碳氢化合物进一步裂化，氢含量增加，可以降低煤气热值，提高其燃烧速度，但游离碳变多，在操作上和装置上会增加困难，并降低气化效率。采用适当的催化剂促进碳氢化合物与水蒸气的反应，则游离碳减少，油可被充分气化，提高了气化效率，同时可以得到含氢多、燃烧速度高的煤气。

催化裂解法也可分为连续式和间歇式两种。连续式所用的原料范围较窄，要求在加压情况下进行，反应温度较低，气化效率较高。但连续式装置对原料中的硫化物含量有所限制，否则会使催化剂中毒（例如轻质石脑油的硫化物含量应限制在0.5ppm以下），故气化原料要经过加氢预净化以脱除硫化物，同时将不稳定的易生成碳的烯烃变成稳定的饱和烃。间歇式装置的原料范围较广，从天然气、液化石油气直至重质油皆可适用，这两种方法的区别见表1-2。

催化裂解气的热值一般为3000~6000千卡/标米³，可利

间歇式和连续式催化裂解的区别

表 1-2

方 法	间 歇 式	连 续 式
原 料	天然气、液化石油气、 石脑油、原油、重油	天然气、液化石油气、 石脑油
压 力	常 压	加 压
反应温度(°C)	750~900	500~850
效 率(%)	80	90

用控制催化层温度加以调节。当用重油进行催化裂解时可以制得成分接近于焦炉煤气，热值在4000~5000千卡/标米³的煤气。这种煤气含氢量多、含烃少、燃烧性能良好，可以替代焦炉煤气。表1-3为国内外几例重油催化裂解煤气的成分。

重油催化裂解煤气的成分

表 1-3

煤 气 成 分 (体 积 %)	英国某厂	日本某厂	日本某公司	西德某厂	中国某厂
CO ₂	8.8	8.2	11.8	6.0	6.6
C _n H _m	3.9	4.5	7.4	2.8	4.99
O ₂	0.5	0.9	1.5	0.4	0.67
N ₂	5.9	5.8	5.5	14	2.46
CH ₄	11.4	16.7	15.6	11.4	16.84
CO	20.7	18.1	12.9	25.6	10.54
H ₂	49.8	45.8	45.3	52.4	58.06
煤气高热值 (千卡/标米 ³)	4018	4750	4810	4045	4487

部分氧化法裂解所需的热量是由一部分原料油在空气或氧气中燃烧而得到的，因此，可以连续生产，可以采用内热式生产装置，热效率高，设备费用低，操作也很简单。这是部

分氧化法的优点。部分氧化法有常压式和加压式两种操作方式。以康氏残炭值较小的轻油作原料和以空气作气化剂的常压连续部分氧化法所制得的油煤气中含氮多、含氢少、比重大、燃烧速度小，不能单独作为城市煤气使用。如使用催化剂时，则含氢可以达20%左右，热值可达3500~3650千卡/米³，还有可能作为城市煤气。在城市煤气工业中采用的部分氧化法多指常压连续式和催化裂解并用的方法，生产的油煤气成分列于表1-4。日本中小城市很多采用部分氧化法解决城市煤气高峰负荷问题。

部分氧化法油煤气成分

表 1-4

序	原料油	制气方法	煤 气 成 分 (体 积 %)							热值 (千卡/米 ³)
			CO ₂	C _n H _m	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
1	轻油	常压空气连续部分氧化法	3	9	1	11	4	13	59	2800~3100
2	轻油	常压催化空气连续部分氧化法	8.4	8.0	0.3	9.8	20.0	6.7	46.9	3500~3650
3	重油	常压催化式氧气连续部分氧化法	11.7	—	—	39.6	46.7	0.5	1.5	2870

用重质油作原料，并采用硝酸钙作催化剂的常压纯氧连续部分氧化法，可以用来制造含H₂、CO多的合成气。高温下的加压纯氧连续部分氧化法，也可以在不用催化剂的情况下用重质油作原料生产以氢和一氧化碳为主的油煤气，这种过程原来是为制造合成氨原料气而建立的，后经发展把它作为组配城市煤气的一种方法。这种煤气也常与加氢裂解制得的油煤气混配用作城市煤气。当采用重质油作原料时，由于过程中会出炭黑，必须考虑除炭装置。因此，部分氧化法采

用轻质油时成本高, 采用重质油时则存在设置除炭装置的问题。

加氢裂解是在温度 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、压力 $20\sim 60$ 公斤/厘米²下用富氢原料气流进行生产的。由于加入了氢气使低级烃产量增加, 得热^①也增加, 并且还可改变氢、油的比例来调整煤气的成分, 对原料和反应条件限制也较少, 从石脑油到重质油都可应用。这种工艺一般以“流化焦炭”为热载体进行气化, 反应是放热的, 温度可由原料的预热温度加以调节, 反应器不需外加热便可连续操作。但由于压力高、又要富氢气和流化床, 所以一般只有大型装置才适用。加氢裂解气成分列于表1-5。

加 氢 裂 解 气 成 分

表 1-5

原 料	制 气 方 法	煤 气 成 分 (体 积 %)							热 值 (千卡/ 标米 ³)
		CO ₂	C _n H _{2n}	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	
重 油	登特(Dent)法	0.1	0.1	75.15	9.75	22.6		1.3	4770
阿尔及利亚原油	英国煤气局中间试验装置	0.3	0.5	37.7	1.5	39.4	14.0	6.6	7340
阿加贾里原油	日本大阪煤气公司半工业化装置	2.9	0.5	30.4	2.9	44.4	13.0	5.9	7210

加氢裂解气与加压纯氧连续部分氧化法结合起来, 可以配制一定热值的城市煤气。

从原料的角度来看, 使用气态烃、液化烃以及轻质油作为气化原料有许多优点, 如工艺过程比较简单, 原料输送和

① 得热是指单位体积的原料油所得油煤气的总热量。

预处理较方便，不致产生 SO_2 浓度很大的烟气，不会产生焦油和炭黑，煤气净化处理及污水处理较容易，设备投资小，可采用气化效率较高的连续式装置等。其缺点是原料供应较紧张，价格较贵，因此一般适用于中小型煤气企业。

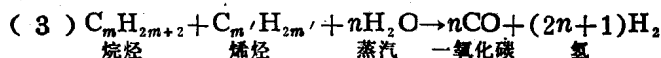
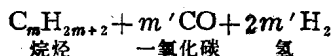
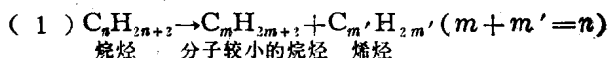
使用重质油作为气化原料时，则与之相反。由于在生产过程中会产生焦油和游离碳、含硫含尘的烟气以及含酚、氰、硫等有害物质的污水，存在着较麻烦的三废问题。同时由于煤气中含有芳香烃、焦油雾和硫化物，所以必须要设置净化和回收副产品的装置。因此工艺流程较为复杂，相对于轻质原料来讲投资也较高。重质原料油较适用于间歇式的气化装置。综上所述，对于规模大而开工率高的厂家，特别是供应城市煤气的工厂，采用重质油是比较有利的。

第三节 催化裂解原理

把某些物质加到反应系统中以提高反应速度的作用，称为催化作用。能产生这种催化作用的物质，就叫催化剂。催化剂参加反应且影响反应速度，但在反应终了时，催化剂本身的化学性质却并不发生变化。

由于催化剂的作用，热裂解生成的低级碳氢化合物与水蒸气之间进行广义的水煤气反应，生成含有较多氢和一氧化碳的油煤气，其成分与焦炉煤气很接近，热值为 $4000\sim 5000$ 千卡/标米³，可以直接作为城市煤气使用。使用镍系催化剂时，催化剂能促进水煤气反应，增加油的裂解深度；使用 CaO-MgO 系催化剂时，催化剂的电子有阻止碳粒子变大的作用，促使碳粒子微粒化，进而促进了水煤气反应。因此催化剂能使裂解原料油在较低的温度下完成反应，还能阻止积

炭。催化裂解的主要化学反应如下：



如果反应进行到(2)项为止，即所谓部分改制，可用于制造城市煤气。如果反应进行到(3)项，即为完全改制，适用于制造合成气。例如在部分改制时其生成气体的热值为4000~5000千卡/标米³，比重为0.5~0.53，含H₂约50%，含CO约15%。完全改制时，所得气体的热值为3000千卡/标米³，比重为0.3~0.35，含H₂约60%、含CO约30%。

催化剂作用机理一般可作如下解释。通常化学反应速度，主要决定于活化能，即

$$k = c \cdot e^{-A/RT}$$

式中 k ——反应速度常数；

A ——活化能；

c ——频率系数

由于催化剂的存在能大大降低活化能 A ，因而可以把速度常数 k 值增大到数百倍、数千倍。

重油催化裂解是一种复杂的多相催化反应，为达到催化作用至少要实现下列五个步骤：

(1) 碳氢化合物扩散到催化剂表面；

(2) 碳氢化合物被催化剂吸附；

(3) 进行催化反应生成裂解产物；

(4) 裂解产物从催化剂解吸；

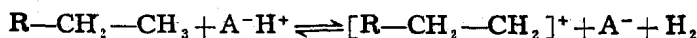
(5) 裂解产物扩散到气流中去。

二氧化硅、氧化铝等酸性催化剂，对C-C键合和C-H键合的催化裂解机理如下：

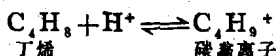
(1) 石蜡烃 首先受简单的热裂化生成烯烃类，而催化剂在起初与蒸汽或氢作用被活化而放出质子，生成的烯烃类由催化剂取得质子成为不稳定的碳镡离子而发生裂化，并引起连锁反应而使裂化继续进行下去。



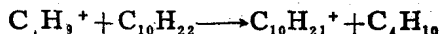
另一说法认为不需要有一个热裂过程，而可以由饱和分子直接产生碳镡离子。



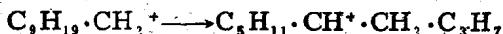
(2) 烯烃和环烷烃 与石蜡烃的反应相类似。例如：



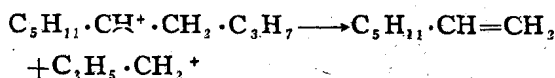
这种碳镡离子是裂解的中间产物，它们通过本身的移位、变化或与其它未裂解分子反应，进行异构化、裂化、烷基化、聚合、脱氢和环烷化等化学变化而生成裂解产物。如



为碳镡离子与其它未裂解分子反应的例子；又如



为碳镡离子本身内部移位的例子。随后又按 β 规则进一步裂解形成烯烃，如



这种过程可以重复进行到形成丙碳镡离子($C_3H_7^+$)为止。

β 规则是指碳镡离子侧边第二个碳键易于断裂。

无烷基存在时，首先用氢饱和，然后受到与环烷烃相同

的分解。

非酸性催化剂，其催化裂化机理与前述的单纯热裂解相同，适用赖斯的自由基机理，也就是这一类催化剂表面上吸附的碳氢化合物分子被激化（电子的移动变得容易了），容易产生前述自由基的初期反应。C—H键的分解常因催化剂中的Si、Co、Fe和Mo等在晶体构造的空隙充满的电子与饱和碳氢化合物发生离子结合或共键结合的结果。总之，催化裂化时，由于催化剂的种类不同，其裂化机理也不同。有时，是碳鎓离子机理先发生作用；有时，是游离基机理先发生作用；或有时两种机理一起发生同等程度的作用。但是，如果原则地加以解释，不论是哪个机理， H^+ （质子）或 $H\cdot$ （氢游离基）通过催化剂表面时与碳氢化合物进行交换，发生“电子移动”是一个共同的机理。



第二章 重油性质与油准备工艺

从油井开采出来的、未经加工的原状石油叫做原油。原油是各种烃类的复杂混合物，其中还含有硫、氧、氮化物等杂质。原油可以根据其蒸馏残留物中固体石蜡和沥青的比例，区分为石蜡基原油、环烷基原油及混合基原油。

狭义地讲，仅在不发生热分解的情况下，对原油进行常压蒸馏时所得到的残留物，才真正称为重油，即直馏（或常压）重油。然而广义地讲，由原油加工提取了汽油、煤油、柴油、润滑油等后余留下来的油品，统称重油。由于原油炼制方法很多，因此就提供了不同品质的重油料源。

直馏重油经过减压蒸馏进一步提取润滑油后可得到减压渣油，经热裂化后可得到裂化渣油。直馏重油、延迟焦化的蜡油、蜡膏以及脱沥青油等经过催化裂解后可得到催化裂化渣油。延迟焦化的蜡油、直馏柴油、减压渣油、裂化渣油、丙烷脱沥青油等经过加氢裂化，生产各种高质量油品和润滑油之后，可得到加氢裂化尾油。利用丙烷脱除减压渣油中的胶质沥青之后能得到重脱沥青油。减压渣油在常压下加热到 500°C ，进行轻度裂解制取汽油、柴油、裂化原料油后，可得到减粘渣油。

凡上述的直馏（常压）重油、减压渣油、热裂化渣油、催化裂化渣油、重脱沥青油、减粘渣油、加氢裂化尾油以及其它污油等均为重油的料源。根据各炼油厂的生产情况，供应的重油可能是单一的料源，也可能是几种油品的混合，甚

至为了调整某些油质指标，还可能调配一部分柴油或其它轻油进去。从目前国内供应情况来看，重油料源中以减压渣油为主。

第一节 重油的性质

一、比 重

单位体积、温度 $t^{\circ}\text{C}$ 时某油品的重量，与同体积 4°C 时水的重量之比，称为 $t^{\circ}\text{C}$ 时该油品的比重，一般以 d_4^t 表示。不同温度时油品的比重不同，常以 20°C 时的比重 d_4^{20} 为标准， $t^{\circ}\text{C}$ 时的比重可用下式求得：

$$d_4^t = d_4^{20} - \alpha(t - 20)$$

式中 α ——温度修正系数，查表2-1， $1/^{\circ}\text{C}$ 。

单位体积油品的重量称为重度。 $t^{\circ}\text{C}$ 的重油重度可由图2-1查得。如某重油 20°C 时重度 γ_{20} 为950公斤/米³，欲求

油品温度修正系数 $\alpha(1/^{\circ}\text{C})$

表 2-1

比 重 d_4^{20}	α	比 重 d_4^{20}	α
0.8500~0.8599	0.000699	0.9600~0.9699	0.000554
0.8600~0.8699	0.000686	0.9700~0.9799	0.000541
0.8700~0.8799	0.000673	0.9800~0.9899	0.000528
0.8800~0.8899	0.000660	0.9900~0.9999	0.000515
0.8900~0.8999	0.000647	1.0000~1.0099	0.000502
0.9000~0.9099	0.000633	1.0100~1.0199	0.000489
0.9100~0.9199	0.000620	1.0200~1.0299	0.000476
0.9200~0.9299	0.000607	1.0300~1.0399	0.000463
0.9300~0.9399	0.000594	1.0400~1.0499	0.000450
0.9400~0.9499	0.000581	1.0500~1.0599	0.000437
0.9500~0.9599	0.000567	1.0600~1.0699	0.000424