

炼油化工工艺 及设备概论

主编 阎国超



石油大学出版社

京)

4

内 容 简 介

本书重点介绍炼油化工常用设备(塔器、换热器、加热炉)和机器(离心泵、离心式压缩机、活塞式压缩机及分离机械等)的结构及其工作原理。此外,还介绍了石油产品、典型的炼油化工工艺流程、压力容器制造工艺及无损探伤检验方法等。

本书可作为高等院校(包括函授、电视和职工大学)化工机械设备与机械专业本、专科生的实习教材和教学参考用书,也可作为化工、医药等相关专业的教学参考用书。同时,对从事上述专业的现场技术人员和设备管理人员也有一定的参考价值。

DPS 1/8

图书在版编目(CIP)数据

炼油化工工艺及设备概论/阎国超主编, -东营: 石油大学出版社, 1998. 7

ISBN 7-5636-1120-7

I. 炼… II. 阎… III. ①石油炼制-生产工艺②石油炼制-机械设备 IV. TE624

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 17663 号

炼油化工工艺及设备概论

阎国超 主编

出版者: 石油大学出版社 (山东 东营, 邮编 257062)

印刷者: 石油大学印刷厂印刷

发行者: 石油大学出版社 (电话 0546—8392563)

开 本: 787×1902 1/16 印张: 14.375 字数: 366 千字

版 次: 1998 年 7 月第 1 版 1998 年 7 月第 1 次印刷

印 数: 1—600 册

定 价: 17.00 元

前 言

为满足化工设备与机械专业的教学要求,我们曾两次编印了《炼油工艺与设备概论》一书。该书作为化机专业的实习教材,经过十多年的教学实践,收到了良好的教学效果,并得到有关院校及现场的好评。为此,对该教材决定修订后公开出版,并定名为《炼油化工工艺及设备概论》。

该书以介绍炼油化工常用机械设备的结构及其工作原理为主,并对石油产品、炼油化工工艺流程以及压力容器的制造工艺与无损探伤检验分别作了介绍。本教材作为实习教材,在内容上力求具有较强的实践性;同时考虑到教学时间有限,又力求重点突出,具有适宜的广度和深度。此外,为适应科学技术的新发展,书中尽可能采用最新的技术标准或技术规定,并适当介绍了新的技术成果。

书中每章章末均附有思考题,可作为学习指导及检查学习效果用。

本教材由阎国超教授主编,并编写第一章及第五章,第二章由陈建义编写,第三章由张书贵编写,第四章由刘国荣编写。书稿请陈弘教授审阅,审阅人对教材初稿提出了许多宝贵的意见。编写过程中得到了教研室其他老师的热情关注和支持,参阅了许多作者的著作。在此,一并向他们表示诚挚的谢意。

由于编者水平及时间所限,参考资料又不够充分,书中难免存在缺点和不足之处,恳请广大读者给予批评和指正。

编 者

1998年4月

目 录

第一章 石油及石油产品	(1)
第一节 石油的组成及其物理性质	(1)
第二节 石油产品及其应用	(3)
思考题	(6)
第二章 典型炼油化工装置的工艺流程	(8)
第一节 炼油厂类型和生产流程示例	(8)
第二节 常减压蒸馏	(9)
第三节 催化裂化	(11)
第四节 催化重整	(15)
第五节 加氢精制	(17)
第六节 延迟焦化	(19)
第七节 合成氨	(21)
第八节 合成尿素	(25)
思考题	(26)
第三章 炼油化工厂主要机器简介	(28)
第一节 离心泵	(28)
第二节 离心式压缩机	(50)
第三节 活塞式压缩机	(62)
第四节 轴流式压缩机	(98)
第五节 分离机械	(100)
思考题	(107)
第四章 炼油化工厂工艺设备简介	(113)
第一节 塔设备	(113)
第二节 换热设备	(133)
第三节 流化催化裂化反应-再生设备	(144)
第四节 加氢反应器	(154)
第五节 管式加热炉	(159)
第六节 工艺设备常用零部件	(168)
思考题	(183)
第五章 中低压容器制造	(187)
第一节 压力容器常用钢材	(187)
第二节 中低压容器制造工艺	(191)
第三节 容器焊缝的无损探伤检验	(213)
思考题	(222)

第一章 石油及石油产品

第一节 石油的组成及其物理性质

一、石油的组成

地下开采出来的石油在未加工前称为原油,通常呈暗绿色至褐色。经过炼制,可以从原油中提取各种燃料油(汽油、柴油、煤油等)、润滑油、石蜡、沥青、石油焦等产品。原油的组成随不同油区而不同,所得的各种石油产品也有所不同。但无论何种石油,所含的主要化学元素都是碳和氢,其中碳占 83%~87%,氢占 11%~14%。此外,还有少量的硫、氧、氮和微量的钙、钠、钾、铁、镍、钒、砷等。

石油中的碳和氢组成碳氢化合物,简称烃。硫、氧、氮等则与碳氢元素形成含硫化合物、含氧化合物、含氮化合物、胶质和沥青质等,简称非烃。

1. 石油中的烃类化合物

石油以及石油产品中的烃类按其分子结构的不同可分为以下几类。

(1) 烷烃。石油中既有正构烷烃也有异构烷烃。在常温常压下,分子中含有 1~4 个碳原子的是气体,5~6 个碳原子的是液体,17 个碳原子以上的是蜡状固体。

烷烃的化学性质不活泼,常温下不易和其它物质发生反应,但较大分子的烷烃可与发烟硫酸作用。此外,把大分子烷烃加热到 400℃ 以上时,可以裂解出小分子烃。

(2) 环烷烃。石油中的环烷烃有五元环和六元环,可以是单环、双环、三环或多元环。单环的环烷烃,其侧链上的碳原子小于 4 个的多为液体,多于 4 个的多为固体。

环烷烃的性质与烷烃相似但稍活泼。在一定条件下,环己烷可以从分子中脱掉氢原子而转化为苯。高温可使环烷烃的环状结构断裂,生成烷烃和烯烃。

(3) 芳烃(芳香烃)。

除上述三种烃类外,在极少数地区的石油中存在微量烯烃。但石油经高温加工后会产生烯烃。烯烃不是饱和烃,故化学性质活泼,可与多种物质发生反应。例如在一定条件下可加氢转化为烷烃。小分子烯烃还能相互叠合成为大分子烃(烯烃的叠合反应)。

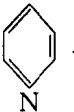
2. 非烃化合物

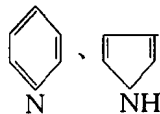
石油和石油产品中的非烃化合物的大多数,一般被认为是有害物质。

(1) 含硫化合物。石油中的含硫化合物有硫醇(RSH)、硫醚(RSR)、二硫化物(RSSR)和噻吩等。在石油的某些加工产物中还含有硫化氢。

含硫化合物对石油产品的性质影响较大。其主要危害是对金属制设备及管线有强烈的腐蚀作用。并使产品的一些应用性能下降。含硫化合物还会使大气受到污染,有害于环境。

(2) 含氧化合物。含氧化合物主要是环烷酸、酚类。它们有刺激性臭味,具有腐蚀性。

(3) 含氮化合物。石油中的含氮量很少。如 、 等的同系物。油品中含有氮化



物时,易使油品因氮化物的氧化而颜色变深,并发出臭味。

(4) 胶状物质。胶状物质是由碳、氢、氧、硫和氮等元素组成的多环复杂化合物。它们在高温时易转化为焦炭。

二、石油的物理性质

这里仅介绍石油的几个常用的物理性质。

1. 馏分和馏程

石油的每一种成分各有其沸点。油品生产中把原油分为几个不同沸点范围的组分加以利用,如沸点范围在 $40\sim 205^{\circ}\text{C}$ 的组分作为车用汽油; $180\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的组分作为灯用煤油; $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的组分作为柴油; $350\sim 520^{\circ}\text{C}$ 的组分作为润滑油; $>520^{\circ}\text{C}$ 的组分作为重质燃料油。

对原油,常用一种称作实沸点的蒸馏装置(对石油产品常用恩氏蒸馏装置),将原油放入该装置中蒸馏,并在实验室测定各不同沸点范围的油品组成。蒸馏时,原油中的低沸点组分首先蒸发出来,蒸馏出第一滴油品时的气体温度叫初馏点。随着蒸馏温度的不断升高,高沸点组分相继蒸发,直至蒸发完气体达到的最高温度,称为干点或终馏点。在一定温度范围内蒸馏出的油品叫馏分。每个馏分的初馏点至干点叫做该油品的馏程。馏分与馏程,或蒸馏温度与馏出量之间的关系表明原油的馏分组成。

2. 比重与密度

石油的比重是指在工程制单位中, 20°C (或 15.6°C)下的石油与 4°C (或 15.6°C)下同体积的水的重量之比,以 d_4^{20} 、 $d_4^{15.6}$ 、 $d_{15.6}^{15.6}$ 表示。在国际单位制中采用的物理量是密度,并规定标准密度以 ρ_{20} 表示,即 20°C 时的密度。由于胶质和沥青的比重与密度较大,所以石油中胶状物质的含量越多,比重与密度就越大。当沸点范围相同时,含芳烃越多,比重与密度越大;含烷烃越多,比重与密度越小。

3. 凝点

石油中常含有一些大分子的烷烃或带长侧链的环烷烃等,分别叫做石蜡或地蜡。如果石油中含有相当数量的石蜡或地蜡,则当油温高于蜡的熔点时,它们就完全溶解于油中。而当油温低至一定温度时,石蜡或地蜡就会结晶析出成为固体,或者由于油的粘度增大,使其失去流动能力,此时相应的温度叫做凝点。含蜡越多,石油的凝点越高,对低温下的储运和使用越不利。

4. 闪点、燃点、自燃点

石油受热会蒸发,蒸发出来的油气和空气相混合后,遇上点火,会发出短促的闪火现象,此时的温度叫闪点。继续升高温度,点火不但有闪火现象,而且使油持续燃烧,这时的温度叫燃点。如果再继续加热到足够的温度,油在不接触火焰的情况下也会自行燃烧,此时相应的最低温度叫自燃点。

石油中成分的沸点低,其闪点也低。但馏分的沸点低,其自燃点却高。从化学组成来看,碳原子数相同的各类烃中,烷烃的自燃点最低,环烷烃次之,芳烃最高。

5. 含硫量

如前所述,石油中的硫化物对石油产品的性质影响较大。石油含硫多,加工中易引起设备腐蚀并污染环境。为得到不含硫的石油产品,须采用较复杂的加工工艺。我国大部分油田如大庆、新疆等都生产低硫原油,但胜利油田的原油含硫量很高。

第二节 石油产品及其应用

石油产品可以分成以下四大类:燃料油及溶剂油、润滑油及润滑脂、蜡和焦及沥青、苯及其它化学品。其中,燃料油是各类产品中产量最多的,而且是各种类型炼油厂产品的必然组成部分。因此,本节简要介绍几种燃料油的质量要求及其应用。

一、汽油

汽油主要用于点燃式活塞汽油发动机,是汽车和飞机的燃料,并由此分为车用汽油和航空汽油。

车用汽油有 70、75、80、90、93 等牌号,目前常用的市场供牌号为 70 号和 90 号。对车用汽油的质量要求主要有以下几个方面。

1. 良好的抗爆性

抗爆性代表汽油在汽缸内的燃烧性能。抗爆性差的汽油在压缩比高的发动机中,会以极大速度进行爆炸性燃烧,即出现“爆震”现象。爆炸时,缸壁温度剧增,压力升高,并产生爆震波冲击缸壁,引起发动机强烈震动与发生金属敲击声,造成发动机损伤;同时由于使混合气燃烧不完全,功率下降,燃料耗量增大。因此,抗爆性是衡量汽油质量的重要指标。

评定汽油抗爆性的指标是“辛烷值”。辛烷值越高,抗爆性能越好。

汽油的抗爆性与其化学组成有关。正构烷烃在高温下易生成不安定的过氧化物,且自燃点低,易引起爆震,环烃、烯烃依次次之。带有很多支链的异构烷烃和芳烃抗爆性最好。为了比较各种汽油的抗爆性,选择了两种烃作为标准:一种是异辛烷,其抗爆性好,将它的辛烷值定为 100;另一种是正庚烷,其抗爆性差,将它的辛烷值定为 0。如果某汽油的抗爆性与 75%异辛烷和 25%正庚烷的混合物相同,该汽油的辛烷值就是 75。

车用汽油的牌号即代表其辛烷值。发动机的压缩比越高,要求选用汽油的辛烷值越高。为提高发动机的功率,汽车越来越多地采用高压压缩比发动机,故对辛烷值的要求日趋提高。

为提高汽油的辛烷值,可以在汽油中加抗爆添加剂。最常用的添加剂是四乙铅 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$,但辛烷值的提高并不与加入四乙铅的量成正比。加入量过大时,效果不再明显,且对发动机工作不利,排出的铅化物(氯化铅、溴化铅)对空气还会造成污染。因此,对加铅量应有严格的控制。随着社会的发展和进步,将限制有铅汽油的使用,而采用加入其它掺和物(如醇类、醚类)的高标号,即高辛烷值汽油,如 90、93 号汽油等。

2. 良好的蒸发性

汽油必须有良好的蒸发性,以保证汽油在进入汽缸之前,在汽化器中能充分汽化而同空气形成混合物,进汽缸后完全燃烧。馏程和蒸汽压是评价汽油蒸发性能的指标。

国家标准中对汽油的馏程和蒸汽压都有明确规定。车用汽油的馏程为 35~205℃。对汽油的初馏点、10%、50%、90% 和干点规定了最高值,使汽油能在各种条件下完全汽化,以保证发动机的启动、加速和正常运转的需要。规定汽油蒸汽压的最高值,是为了避免汽油过于汽化而在输油管路中形成气阻,致使供油中断,造成停车。

3. 抗氧化安定性

汽油的安定性与其化学组成有关,如果汽油中含大量不饱和烃,在储存期间,这些不饱和烃易氧化形成胶状物质并造成结焦,沉积于油箱、管路,从而影响发动机的正常运转。

4. 无腐蚀性

汽油中的硫化物、酸性物等杂质是引起腐蚀的根源。汽油质量标准中对这些杂质都作了相应的规定。

航空汽油用作螺旋桨飞机燃料,按辛烷值可分为 75、95、100 三个牌号。其质量指标与车用汽油相似,但要求较高。例如,对 95 号以上的航空汽油还要求品度值。名称为 95/130 和 100/130 号的航空汽油,130 即为品度值。航空汽油的辛烷值表示在贫混合气下,即飞机巡航飞行时汽油的抗爆性;品度值表示在富混合气下,即飞机起飞时汽油的抗爆性。

航空汽油同样要求适宜的蒸发性、高的安定性和无腐蚀性,同时还要求有高的发热量,以保证飞行时间长、续行里程远。

二、柴油

柴油主要用于内燃式发动机(柴油机)。柴油可分为轻柴油和重柴油,前者用于 1 000 r/min 以上的高速柴油机,后者用于 1 000 r/min 以下的低速柴油机。由于对轻、重柴油的使用条件不同,对它们的质量指标制定了不同的标准,现以轻柴油为例作一说明。

对普通轻柴油按其凝点不同分为 10、0、-10、-20、-35、-50 等 6 个牌号,表示其凝点分别不高于 10℃、0℃、-10℃、-20℃、-35℃、-50℃。重柴油按其凝点可分为 10、20、30 等 3 个牌号。轻柴油使用牌号根据地区和季节的气温选用;重柴油使用牌号根据转速确定。

对于普通轻柴油的质量要求主要有以下几个方面。

1. 良好的燃烧性能

柴油喷入发动机汽缸后,如不能迅速发火自燃,则汽缸内将积存大量柴油同时燃烧,使汽缸内的压力和温度急剧升高,造成发动机运转不平稳,功率下降,机件损伤,即发生类似于汽油机的爆震现象。

柴油的燃烧性能常以十六烷值表示。十六烷值越高,柴油的发火性能越好,燃烧性能越好。十六烷值越低,则发火性越差,爆震现象就严重。发火性的好坏和抗爆性的好坏是一致的。烷烃自燃点最低,环烷烃次之,芳烃最高,所以含烷烃多芳烃少的柴油发火性好。作为比较,选择了两种烃作为标准:一种叫正十六烷,它的发火性好,将其十六烷值定为 100;另一种是 α -甲基萘,其发火性差,将其十六烷值定为 0。如果柴油的发火性与 45% 的正十六烷和 55% 的 α -甲基萘组成的混合物相同,则该柴油的十六烷值就是 45。

十六烷值并非越高越好。十六烷值达到 50 以上,再继续增大,效果不明显,且当十六烷值大于 60~75 后,反而会因裂化形成大量游离碳。游离碳若来不及烧尽,将排出黑烟,增大油耗,降低功率。因此应当根据柴油机转速的不同,选用具有适宜的十六烷值的柴油。转速高时,选用柴油的十六烷值应相应提高。

柴油的燃烧性能还与其馏分有关。馏分轻则易蒸发,可加速燃烧,缩短启动时间。但过轻时又会因自燃点过高不易发火而引起爆震。通常柴油的馏程为 200~365℃。此外,标准还规定了 50%、90% 的最高馏出温度。

2. 良好的低温性能

柴油馏分中含有大量高分子烷烃。其含量越高,凝点也越高,因而在低温下易析出结晶蜡而失去流动性,从而影响发动机的正常运转。柴油的凝点应比地区当时的最低温度低 5℃ 以上,以保证发动机正常工作。

由于凝点是柴油的重要使用指标,故柴油的牌号以凝点的高低作为划分依据。

3. 适宜的粘度

柴油的粘度对它在柴油机中供油量的大小以及雾化的好坏有着密切的关系。粘度过大或过小都会对柴油机的工作造成不良影响,故要求柴油有适宜的粘度。

除上述要求外,轻柴油还应具有良好的蒸发性、安定性和无腐蚀性。

三、喷气燃料

喷气燃料也叫航空煤油,用于涡轮喷气式飞机。目前,我国广泛使用的是1号和2号两种喷气燃料。这两种燃料的主要区别是结晶点不同,1号结晶点为 -60°C 以下,2号结晶点在 -50°C 以下,其它质量指标基本相同。

因喷气式飞机以高速长途飞行于高空,为确保安全,对燃料性能要求比较严格。现就与其燃烧性能和低温性能有关的要求作一简要说明。

1. 高发热量

发热量是指单位质量燃料燃烧时发出的热值。对于喷气式飞机,由于飞行高度大,速度快,航程长,故要求燃料具有较高的发热量,同时又要求具有较高的比重或密度,以便减小油箱的体积和重量。所以通常规定,喷气燃料的发热值不得低于 $10\,250\text{ kcal/kg}$,比重不得小于0.775。

发热量与比重(或密度)与燃料的化学组成有关。在各种烃类中,烷烃发热值最高,环烷烃次之,芳烃最低。比重则以芳烃最大,其次为环烷烃,烷烃最小。同一种烃类中,如果异构程度增加,发热值一般保持不变,但比重增大。从发热量和比重两项指标综合考虑,喷气燃料的最理想的组合为带支链的环烷烃。

2. 低积炭生成倾向

积炭生成倾向叫生炭性。喷气燃料在燃烧过程中会产生炭质微粒,积聚于喷嘴及火焰筒壁上形成积炭。积炭会恶化燃烧过程,并使机件因局部过热而变形,甚至损伤机件,使发动机不能启动。

影响积炭的最主要因素是燃料的组成。组分的碳氢比越大,生炭倾向越严重。芳烃生炭的倾向最大,烷烃最小。因此,含芳烃过多时极为不利。

3. 适宜的馏分和粘度

粘度是喷气燃料的一项重要指标,它直接关系到雾化质量,从而对燃烧好坏起到很大影响。馏分关系到燃料的挥发性,从而影响其燃烧完全的程度。所以对粘度与馏分都要提出一定的要求,例如对喷气燃料的终馏点都限制在 300°C 以下。

4. 良好的低温性能

喷气飞机的飞行高度多在万米以上,气温很低,尤其在冬天,油温可达 -50°C 以下。低温下的燃料将发生烃类结晶和溶解于油中的水分结冰析出现象,使燃料滤清器堵塞,影响供油。

燃料的低温性能与烃类的组成及含水多少有关。高分子正构烷烃和某些芳烃结晶点较高。结晶点低对使用有利,但如定得过低,则会影响产品收率,对生产厂不利。目前生产的喷气燃料油的结晶点,1号为 -60°C ,2号为 -50°C ,可供不同季节及不同地区使用。燃料油含水多时,由于高空中油温降低,溶解度减小,水分易结冰析出。此外,各种烃类的溶水性不同,芳烃溶水性高,故燃料中含芳烃多易出现结冰现象,使其低温性能恶化。

综上所述,含芳烃多对喷气燃料是不利的,故规定喷气燃料的芳烃含量不得超过2%。

对喷气燃料的安定性、腐蚀性、洁净度、润滑性等也都有较高的要求,此处不再赘述。

四、灯用煤油

通常的煤油指照明用煤油,包括灯用煤油与信号灯煤油,其馏程约为 $150\sim 320^{\circ}\text{C}$,介于汽油和柴油之间。这里主要介绍灯用煤油。

灯用煤油简称灯油,主要用于点灯,也可用作加热器、喷灯、煤油炉等的燃料,还用来清洗机件或作为农药、溶剂油的溶剂。

对灯油的质量要求主要有以下几方面。

1. 足够的光亮度

光亮度不但要求足够,而且在持续点燃的一定时间内光亮度下降平稳,幅度不大。

在各类烃中,烷烃和环烷烃燃烧较完全,无烟、火焰高,但光亮度下降较快,故灯油应含一定量的芳烃。芳烃虽不易燃烧完全,且无烟、火焰高度低,但具有光亮度下降慢的特点。

2. 良好的吸油性

点燃时灯芯吸油应通畅,因此对馏程有一定要求。重馏分粘度大,对吸油不利,含量应受到限制。

3. 足够的安全性

从储存和使用安全考虑,轻质馏分不宜过多。为确保安全并控制耗油量,规定最低闪点为 40°C 。此外,因含硫油燃烧时有害于人体,限制含硫量不大于 0.1% 。

随着电力工业的发展,灯用煤油的用量已越来越少。

五、重油

重油作为燃料油,主要用作加热炉、锅炉的燃料等,共有 20、60、100 和 200 等 4 种牌号。牌号划分的依据是重油在 80°C 时的粘度,牌号越高,粘度越大,以适应不同的炉嘴尺寸要求。

对重油的质量要求主要是含硫量低,腐蚀性小;粘度适宜,雾化良好,燃烧完全;蒸发性较小,闪点较高,以保证储存和运输中的安全。

除上述产品外,石油炼制还可生产出作为溶剂或稀释剂的溶剂油,用于建筑或铺路的沥青,用于工业燃料的石油焦,以及通过其它深加工方法生产出各种化工原料与化工产品,如烯烃(乙烯、丙烯与丁二烯)、芳烯(苯、甲苯、二甲苯和萘)、炔烃(乙炔)与合成橡胶、合成塑料、合成纤维、合成树脂、合成洗涤剂、农药与肥料等。

思考题

1. 石油主要含有哪些烃类化合物? 含有哪些非烃类化合物? 非烃类化合物会产生什么影响?
2. 什么叫油品的初馏点? 什么叫油品的干点(终馏点)?
3. 什么叫馏分? 什么叫馏程? 两者之间有什么关系?
4. 石油的比重 d_4^{20} 、 $d_4^{15.6}$ 、 $d_{15.6}^{15.6}$ 和密度 ρ_{20} 各表示什么含义? 石油的比重和密度大小和它的组成有什么关系?
5. 什么叫石油的凝点? 凝点的高低主要受何种因素影响?
6. 什么叫油品的闪点、燃点和自燃点? 它们的高低受哪些因素影响?
7. 石油产品主要分为哪几类? 其主要用途是什么?

8. 车用汽油有哪几个牌号？目前常用的是什么牌号？牌号表示什么意思？
9. 对车用汽油的主要质量要求是什么？
10. 评定汽油抗爆性的指标是什么？说明其具体含义。
11. 车用汽油中为什么要加铅？为什么又要限制加铅汽油的使用？
12. 汽油中的不饱和烃、硫化物、酸性物会产生什么不良影响？
13. 轻柴油与重柴油分别用于何种发动机？它们的牌号有哪些？代表什么意思？
14. 对轻柴油的主要质量要求有哪些？
15. 评价轻柴油燃烧性能的指标是什么？该指标是如何确定的？
16. 为什么要求柴油要有良好的低温性能？
17. 对喷气燃料(航空煤油)的主要性能要求是什么？

参 考 文 献

- [1] 石油炼制基本知识编写小组. 石油炼制基本知识. 烃加工出版社, 1986
- [2] 中国石油化工总公司销售公司. 新编石油商品知识手册. 中国石化出版社, 1990
- [3] 石油炼制基本知识编写组. 石油炼制基本知识. 石油工业出版社, 1980
- [4] 胡长庚等. 石油化学. 科学出版社, 1986

得的重质油品通过进一步加工转化为烯烃、芳烃等化工原料。这类炼油厂除具有燃料油生产装置外,还包括一些化工装置,利用芳烃、烯烃等基础原料以制取醇、酮、酸等基本有机原料及合成材料等化工产品。

三、燃料-润滑油型炼油厂

这类炼油厂的生产特点是将原油中的轻质油品分出并加工成燃料,而重质油品则经过进一步加工制成各种润滑油。

炼油厂类型的选定取决于原油的性质、产品的需求、生产技术和规模以及厂址与其它工业相关因素。同类炼油厂的炼油加工过程、工艺装置的设置也会因各厂的具体条件而有所不同。齐鲁石化公司的胜利炼油厂基本上属于燃料型炼油厂。

炼油工艺装置是炼油厂的基本生产单元。随着炼油生产技术的发展及新工艺、新技术、新设备的采用,炼油工艺装置生产技术水平将不断提高。炼油厂的生产流程也随之不断地发生变化。

第二节 常减压蒸馏

常减压蒸馏是原油进入炼油厂后必须经过的第一道工序。原油的第一个加工装置就是蒸馏装置。借助于蒸馏过程,可以将原油分割成相应的汽油、煤油、柴油等燃料,还可以得到供其它炼油装置加工的原料。常减压蒸馏也称为原油的一次加工。常减压蒸馏得到的成品和半成品叫做直馏产品。常减压蒸馏装置在炼油厂占有重要地位,被称为炼油厂的龙头。

一、蒸馏原理

蒸馏是通过加热、汽化、分馏、冷凝和冷却等过程将液体混合物分离成一定纯度的组分的方法。它是按液体混合物中所含组分的沸点或蒸汽压不同而实现分离的一种加工手段。液体混合物中各组分沸点不同,加热时低沸点组分优先于高沸点组分而大量汽化。因此,蒸汽中含有较多的低沸点组分,而剩余的混合液中含有较多的高沸点组分。原油通常经加热炉和分馏塔进行多次部分汽化和部分冷凝,使汽液两相进行充分的热量交换和质量交换,使沸点不同的组分得以充分的分离。这个过程即称为精馏。生产中通过精馏将原油按沸点范围分成几个馏分,这种生产过程叫原油的蒸馏。

一般原油的蒸馏在常压下进行,即蒸馏的压力和大气压相同,这种蒸馏塔称为常压塔。在常压条件下主要可以分割出沸点较低的馏分,如汽油、煤油和柴油等。常压蒸馏剩下的重油组分子量大、沸点高、且在高温下易分解,使馏出的油品变质并生成焦炭,破坏正常生产。因此,为了提取更多的轻质组分,往往通过降低蒸馏压力,使被蒸馏的原料油沸点范围降低。这一在减压下进行的蒸馏过程叫减压蒸馏。

为了促使原油中的重质油在较低的温度下沸腾、汽化,除采用减压蒸馏外,还可以在蒸馏过程中,向待蒸馏油中通入高温水蒸气,这叫做汽提。汽提实际上是降低了油气的分压,所以它和减压蒸馏的作用相同,而且它的操作更简便,因此在原油蒸馏工艺中得到了广泛的应用。但汽提要消耗大量蒸汽,且增加了冷却水的用量,所以当蒸馏重质油品时常和减压配合使用,这样双管齐下效果更好。

二、工艺流程

图 2-2 所示即为一常减压蒸馏的工艺流程。流程说明如下：

1. 原油脱盐脱水

原油中都含有水，水中又溶解有 NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 等盐类。原油中含水过多会造成蒸馏塔操作不稳定，严重时会造成冲塔事故。原油含水量大还会增加热能消耗。而原油中的盐类会水解生成强腐蚀性的 HCl ，同时盐类还会在管壁上沉积形成盐垢，这不仅会降低热效率，增大流动阻力，甚至会堵塞管路，造成停工事故。所以，原油在加工前都要先进行脱盐脱水。

通常，含水原油是油包水型乳状液。为实现油水分离，必须破坏这种乳化状态。现代炼油厂几乎都采用电脱盐脱水方法，即利用高压电场使乳状液破坏并促使水滴聚集，然后在油水密度差作用下，通过自由沉降得以分离。为了增强破乳效果，可在原油中加入适当的破乳剂。所以，电脱盐脱水过程实质是综合运用高压电场和破乳剂，在适当温度下使原油破乳、水滴产生聚集并沉降分离的过程。

原油中的盐大部分溶于所含的水中，所以脱盐脱水是同时进行的。为了能脱除悬浮于原油中的细盐粒，往往在脱盐脱水前向原油中加入一定量的水使之溶解于水中，然后和水一起脱除。所以，脱盐脱水的实质是脱水。

原油经换热后进入电脱盐罐，在高压电场和所加的化学物质联合作用下进行脱盐脱水。电脱盐罐可用交流电也可用直流电，电压一般为 $15\sim 35\text{ kV}$ 。

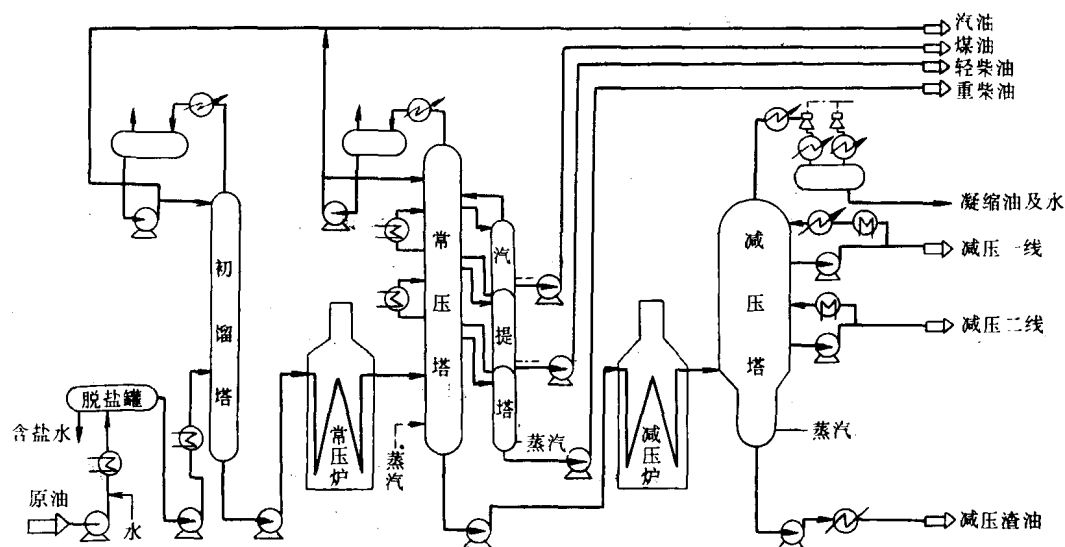


图 2-2 常减压蒸馏工艺流程

2. 初馏

原油脱盐脱水后经进一步换热，升温至 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 后进入初馏塔。原油在此塔中将残余的少量水分、腐蚀性气体以及部分轻汽油分出。这样既可减少常压炉、塔的负荷，保证常压塔的稳定操作，又可减轻腐蚀性气体对常压塔的腐蚀。初馏塔对于平稳操作，确保产品质量和收率，可起到很好的作用。

3. 常压蒸馏

从初馏塔底得到的油叫拔顶油。用泵将其送入常压炉并加热到 $360\sim 370^{\circ}\text{C}$ 后进入常压

塔。自塔顶分出的油气,经换热、冷凝和冷却至 30~40℃,其中一部分作塔顶回流,一部分作汽油产品;侧线则馏出煤油、柴油等。一般中部设 1~2 个中段回流。

4. 减压蒸馏

常压塔底重油温度约 350℃。用热油泵将其抽出送到减压炉,加热至 410℃左右再送入减压塔。减压塔顶用蒸汽喷射泵抽真空,使塔顶保持约 40 mm 汞柱的残压,即塔顶真空度约为 720 mm 汞柱。通常减压塔除塔顶回流外,还设中段回流。减压侧线的馏出物以及塔底渣油均作为其它装置(如催化裂化、焦化等)产品的原料。这种将一次加工得到的馏分再加工变成产品的工艺叫二次加工或深度加工。

除了以上介绍的典型流程外,根据所处理原油的不同或产品的不同,流程可有所改变。其中主要是汽化段数的不同。例如,处理含轻馏分少,水分及硫、盐含量低的原油,可以不要初馏塔而采用两段汽化的常减压蒸馏,即流程只有常压塔和减压塔。以上介绍的采用初馏塔、常压塔和减压塔的装置叫三段汽化常减压蒸馏装置。

第三节 催化裂化

催化裂化是指高分子烃类在高温且采用催化剂的条件下裂解的化学反应。催化裂化装置的原料通常是常压馏分、减压馏分或焦化蜡油等重质馏分油。对燃料-润滑油型炼油厂还可用丙烷脱沥青油、润滑油脱蜡得到的蜡膏作原料。通过催化裂化,这些重质油裂解为轻质油品。

催化裂化的特点是汽油产率高(占 30%~60%),且其辛烷值高(可达到 80)、安定性好;柴油产率为 0~40%,其十六烷值较直馏柴油的低;焦炭产率约 5%~7%。焦炭是裂化反应的综合产物,它沉积在催化剂的表面,只能用空气烧去而不能作为产品分出;副产气约 10%~20%,主要是 C₃、C₄,其中烯烃含量达 50%左右。烯烃既是宝贵的化工原料,又可制成液化气作民用燃料。

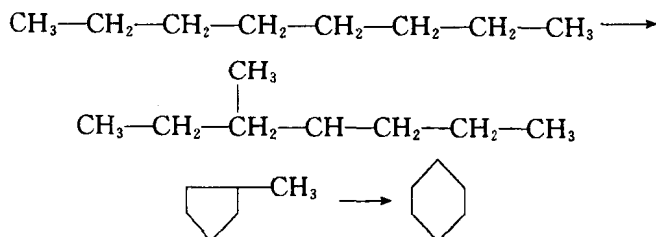
从以上产品分布可见,催化裂化的主要作用是将重质油品转化成高质量的汽油。考虑到我国公共交通运输和农村需要大量的柴油,所以催化裂化还要生产较多的柴油。目前,渣油催化裂化和重油催化裂化已成为炼油技术发展中最引人注目的课题。

一、化学原理

催化裂化工艺的特点,例如对原料油的要求、产品性能特点及工艺流程等,主要由催化裂化反应所决定。其主要反应如下:

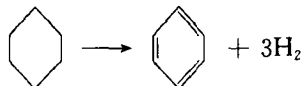
1. 异构化反应

如正构烷烃变成异构烷烃、带侧链的环戊烷变成环己烷等。异构化反应使产品中异构烃含量增加。



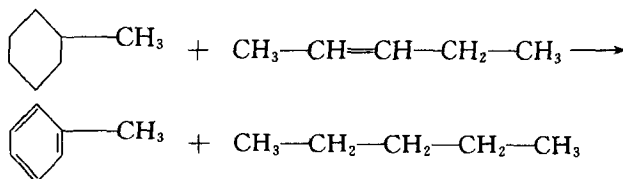
2. 芳构化反应

如环己烷脱氢生成芳烃；烯烃也可转化为芳烃。所以，产品中芳烃的含量增加。



3. 氢转移反应

烃类在反应中放出氢，氢与烯烃结合使烯烃饱和；另一方面，给出氢的烃类则逐渐转化成芳烃或缩合程度更高的分子，直到缩合为焦炭。氢转移反应是造成催化裂化汽油饱和度较高的主要原因。



4. 裂解反应

裂解反应即大分子烃类裂解为小分子烃类的反应。裂解有一定限度，产物中有较多的丙烷、丙烯或丁烷、丁烯。

由于催化产物中含异构烷烃和芳烃较多，所以其汽油的辛烷值较高，而且比较安定，同时也使其柴油的十六烷值偏低。

二、流化催化裂化与催化剂

原料油在催化剂上进行反应时，一方面发生裂解反应生成气体、汽油等小分子产物；另一方面又同时发生缩合反应生成焦炭。这些焦炭将沉积在催化剂表面上，并使催化剂活性下降。所以，经过一段反应时间后，必须烧去催化剂上的积炭以恢复催化剂的活性。这种用空气烧去催化剂上积炭的反应叫“再生”。可见，工业催化裂化装置的核心是其反应-再生系统。目前，工业上广泛使用的是流化催化裂化技术。

1. 流化原理

由气固两相流动理论可知，当气体垂直向上通过由细小固体颗粒堆积而成的床层时，若气速很低，则气体不能将固体颗粒带起，床层内的颗粒基本固定不动。这种床层称为固定床。当气速增大到一定值后，床层内固体颗粒会被气流带动，并能像液体一样自由流动，即产生“流化”。若气流只是使固体颗粒活动加剧，固体颗粒始终悬浮于气流中，这种床层称为流化床。流化床内的固体颗粒像开了锅的水一样上下翻腾，所以流化床也叫沸腾床。当气速继续增大至某一值后，固体颗粒就会被气流带走。气速越大，被带走的颗粒越多，甚至可将颗粒全部带走，这种状态称为稀相输送。

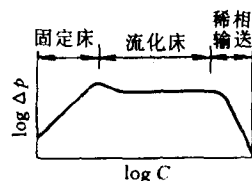


图 2-3 气速和床层状态的关系
C—床层气速； Δp —床层压降

关于床层状态和气速的关系可参见图 2-3。目前，催化裂化反应器和再生器中的催化剂就是处在流化床和稀相输送状态。

流化催化裂化在我国有个发展过程。60 年代，我国普遍采用Ⅳ型流化催化裂化装置。在这种装置的反应器和再生器内，催化剂都处于流化床状态。当时的催化剂为无定型硅酸铝。在流化床中，气固两相能充分接触，反应进行得很快，且床层温度均匀，不会出现局部过热。但也有一个缺点，即由于气流剧烈搅动，使得反应前、后的催化剂混在一起，形成“返混”现象。这样，催

化剂在床层内的停留时间可能不一样,有些催化剂未经与待反应物充分接触就离开床层进入再生器再生,而有的已积炭过多却仍滞留在床层内。同样,由于返混,有的反应物未充分反应就离开了床层;而有的则在已生成目的产物后仍留在床层,造成二次反应。这种返混现象对活性高,要求严格控制裂化反应时间的催化剂尤其不利。所以,当分子筛催化剂出现后,Ⅳ型流化床反应器就不适用了。分子筛催化剂的显著特点是活性很高,所需反应时间很短(一般只有几秒钟)。这种催化剂对提高反应器处理能力十分有利,但必须严格控制反应时间,并确保反应后目的产物能与催化剂迅速分离。为了适应分子筛催化剂的特点,又发展了提升管催化裂化工艺。

与流化床反应器不同,提升管催化裂化反应器是一根直立管,叫提升管(参见图 2-4)。由于分子筛催化剂活性高,所以采用稀相输送方式,使油气和催化剂高速通过提升管。在此期间,油气和催化剂充分接触并完成裂化反应。由于油气和催化剂处于稀相输送状态,故很少出现返混现象,使得反应时间能加以精确控制。另处,在提升管出口设有快分装置,确保了反应物和催化剂的及时分离。

2. 催化剂

催化剂在催化裂化中起着十分重要的作用。在流化床反应器中,使用人工合成的硅酸铝作催化剂。这是一种无定型的多孔颗粒,颗粒直径大约有 $20\sim 100\ \mu\text{m}$ 。每颗催化剂中微孔体积约占颗粒体积的 $1/2$,而新鲜的硅酸铝催化剂比表面积可达 $500\sim 700\ \text{m}^2/\text{g}$ 。这些表面给催化裂化反应提供了足够的反应场所。分子筛催化剂是 60 年代发展起来的一种新型催化剂。分子筛也叫结晶型泡沸石,它是一种具有晶格结构的硅铝酸盐。这种催化剂不仅是一种多孔颗粒,具有很大的比表面积(新鲜分子筛催化剂一般在 $600\sim 800\ \text{m}^2/\text{g}$),而且这种孔穴排列规则,大小均匀,好像一个规定的筛子一样,只允许大小相当的分子进入而不允许更大的分子进入,所以也叫分子筛。另外,分子筛催化剂的活性要比无定型硅酸铝高 100 多倍。由于分子筛催化剂活性太高,实际工作中使用的催化剂一般只含 $5\%\sim 15\%$ 的分子筛,其余组分是担体。担体组成一般是低铝硅酸铝和高铝硅酸铝。它除了具有稀释作用外,还可使分子筛分散得更好,使之发挥更大的作用。同时,它是一个宏大的热载体,起到传热的作用。另外,分子筛价格昂贵,使用担体则可降低催化剂的生产成本。

工业上用的分子筛催化剂主要有 X 型和 Y 型两种。它们的晶体结构相同,差别在于其中的硅铝原子比不同。X 型的硅铝比约为 $2\sim 3$,Y 型的则为 $3\sim 6$ 。其分子筛含量为 $5\%\sim 15\%$,颗粒直径为 $20\sim 100\ \mu\text{m}$ 。

三、工艺流程

图 2-4 给出了提升管催化裂化的工艺流程。流程说明如下。

1. 反应-再生系统

原料油经加热炉加热到约 400℃ 左右进入提升管反应器,与回炼油混合并与高温再生催化剂相遇,迅速汽化并发生反应。提升管底部吹入水蒸气起预提升作用。催化裂化反应在提升管内发生,经过几秒钟的反应后油气与催化剂由提升管顶部离开反应器。反应器内的温度约 500℃ ;上部的沉降器起气固分离作用。

在沉降器内,反应产物经旋风分离器分离出夹带的催化剂后离开反应器去分馏塔。而积有焦炭的催化剂(称待生催化剂)被旋风分离器捕集后由沉降器落入下面的汽提段。汽提段装有多层人字形挡板并在底部通入过热水蒸气,用水蒸气将吸附在催化剂上的油气吹回沉降器。经