

石油加工工艺学

(中册)

李淑培 主编

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

《石油加工工艺学》是石油加工专业(大学专科)的主要专业课教材。书中着重论述了原料性质、主要工艺原理、流程、操作因素、工艺计算及特殊设备。全书分上、中、下三册,本书为中册,主要介绍燃料油生产的各个工艺过程。

本书供石油加工专业的大专院校做教材,也可供有关的技术人员参考。

石油化工大专院校统编教材

石油加工工艺学

中 册

李淑培 主编

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100020)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 16¹/₂印张 414千字印1—4000

1991年10月北京第1版 1991年10月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-202-5/TE·034 定价:4.35元

目 录

第三篇 燃料的生产

第五章 热破坏加工	1
第一节 概述	1
第二节 热破坏加工的化学反应	2
第三节 减粘裂化	6
第四节 焦炭化过程	8
第六章 催化裂化	16
第一节 概述	16
第二节 催化裂化的原料和产品特点	18
第三节 烃类的催化裂化反应	23
第四节 催化裂化催化剂	34
第五节 流态化基本原理	45
第六节 催化剂的汽提与再生	60
第七节 催化裂化工艺流程	70
第八节 催化裂化设备	78
第九节 反应-再生系统工艺计算	107
第七章 加氢裂化	130
第一节 概述	130
第二节 加氢裂化主要化学反应	130
第三节 加氢裂化催化剂	135
第四节 影响反应方向和速度的主要因素	140
第五节 加氢裂化工艺过程	142
第六节 加氢裂化反应器	147
第八章 催化重整	154
第一节 概述	154
第二节 催化重整的化学反应	155
第三节 重整催化剂	163
第四节 催化重整原料及其预处理	172
第五节 重整工艺装置生产过程	179
第六节 重整反应器	184
第七节 芳烃抽提	196
第八节 芳烃精馏	203
第九章 高辛烷值汽油组分的生产	207
第一节 概述	207
第二节 烷基化油的生产	211

第三节	叠合油的生产	216
第四节	异构化油的生产	220
第五节	甲基叔丁基醚 (MTBE) 的生产	224
第十章	轻油品的精制与调合	229
第一节	电化学精制	229
第二节	汽油、煤油的脱硫醇	233
第三节	石油燃料的加氢精制	238
第四节	分子筛脱蜡	248
第五节	燃料添加剂及燃料油品调合	250

第三篇 燃料的生产

第五章 热破坏加工

第一节 概 述

以生产燃料为目的热破坏加工早在20世纪初就有工业化装置出现。它是将重质原料中的大分子烃经过热的作用使之分解为较小的分子，同时其中某些活泼的分子也会彼此化合生成比原料分子更大的分子，这样最终将得到气体、汽油、中间馏分以及焦炭等各类产品。

在燃料生产中，现有的热破坏加工，根据它的原料性质、操作条件以及加工目的不同大体有以下几个过程：

1. 高压热裂化

它是以常压重油、减压馏分油、焦化蜡油等重质油为原料，以生产汽油、柴油、燃料油以及裂化气为目的的热破坏加工过程，反应是在500℃左右和3~5 MPa的高压下进行。

热裂化气体中主要是C₁、C₂烃，C₃、C₄烃含量较少。裂化汽油辛烷值比直馏汽油虽然有较大提高，但安定性很差，主要是因为它含有较多的烯烃，特别是二烯烃，所以需经进一步精制才能使用。裂化柴油安定性及十六烷值均不够理想也需要再精制或与其它柴油调合使用。热裂化过程针对原料馏分轻重不同的特点，选择适宜的操作条件，以实现选择性裂化，故有单炉热裂化、双炉热裂化和多炉热裂化等各种不同的工艺流程。

热裂化在石油加工技术发展的历史进程中曾起过重要作用。我国在解放初期（50年代）曾把热裂化当做提供发动机燃料的主要二次加工手段，但由于它产品质量欠佳，开工周期较短，所以随着炼油技术的不断发展已逐渐被催化裂化所取代。国内原有的热裂化装置已大部分被改造。

2. 减粘裂化

通常是在较低的温度（450~490℃）和压力（0.4~0.5 MPa）下使直馏重质燃料油经轻度裂化以降低其粘度及倾点，达到燃料油的使用要求。

3. 焦炭化

简称焦化，是在常压液相下进行的反应时间较长的深度热裂化过程。它处理的原料为重质石油残油，其目的一般是获取催化裂化原料（焦化蜡油）、无灰石油焦以及焦化汽油和柴油。由于焦化所得汽油和柴油的安定性较差，还需经进一步精制。

除上述过程以外，热破坏加工在历史的发展过程中还曾有过其它的一些加工方法，如汽油热改质（即热重整）、热叠合等，早已被催化过程所淘汰，我国从未建过生产装置。只有减粘裂化和焦化过程由于产品有独特的用途，因而至今仍作为重油深度加工的手段在炼油厂被继续采用。本章在讨论烃类热过程理论的基础上只对减粘裂化和焦化过程作一般介绍。

第二节 热破坏加工的化学反应

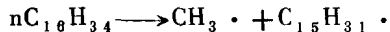
热裂化、焦炭化、减粘裂化等热加工过程所处理的原料，都是石油的重质馏分或重、残油等。它们的组成复杂，是各类烃的混合物。在受热时，首先反应的是那些对热不稳定的烃类，随着反应的进一步加深，热稳定性较高的烃类也会进行反应。烃类在加热条件下的反应基本上可分为两个类型，即裂解与缩合（包括叠合）。裂解产生较小的分子以至成为气体；缩合则朝着分子变大的方向进行，高度缩合的结果便产生胶质、沥青质乃至最后生成碳氢比很高的焦炭。

一、裂解反应

烃类的裂解反应是依照自由基反应机理进行的。各类烃中正构烷烃热稳定性最差，且分子量越大越不稳定。如在425℃温度下裂化一小时， $C_{10}H_{22}$ 的转化率为27.5%，而 $C_{32}H_{66}$ 的转化率则为84.5%。

以正十六烷为例，其裂解反应历程如下：

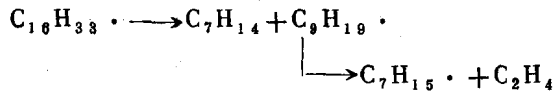
首先在分子中键能较低的C—C键处断裂，生成两个自由基。



所生成的小自由基从原料中夺取氢，本身变为烷烃，把原料分子变为新的自由基。

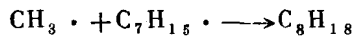


而大分子的自由基对热极不稳定，特别容易在β位C—C键处发生断裂，结果生成较小的伯碳自由基和烯烃。伯碳自由基再进行β断裂，最终生成更小分子的自由基和乙烯。



低分子自由基再从原料烃分子中夺取氢，转化成烷烃，把原料烃分子变成自由基，如此连续进行形成链锁反应。

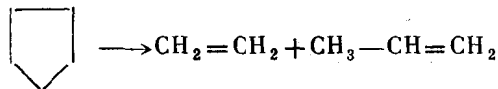
两个自由基结合，则使反应中断。



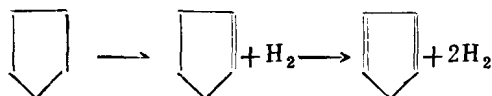
所以热破坏加工生成的气体多为甲烷、乙烯等低分子烷烃和烯烃，而很少异构物，就是因为大分子正构烷烃依自由基进行链反应结果。

大分子异构烷烃在加热条件下也可以发生C—H键的断裂反应，结果生成烯烃和气体。这种C—H键断裂的反应在小分子烷烃中容易发生，随着分子量的增大，脱氢的倾向迅速降低。

环烷烃的热稳定性较高，在高温下（575~600℃）五员环烷烃可裂解成为两个烯烃分子。



除此之外，五员环的重要反应是脱氢反应。

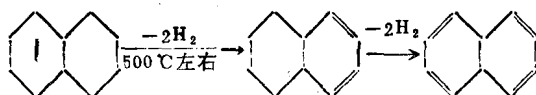


六员环烷烃的反应与五员环烷相似，唯脱氢较为困难，需要更高的温度。六员环烷的裂解

产物中有低分子的烷烃、烯烃、氢气及丁二烯等。

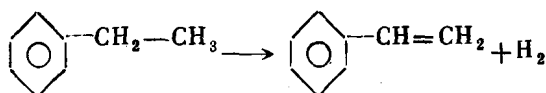
带长侧链的环烷烃，在加热条件下，首先是断侧链，然后才是断环。而且侧链越长，越易断裂。断下来的侧链反应与烷烃相似。

多环环烷烃热分解，可生成烷烃、烯烃、环烯烃及环二烯烃，同时也可以逐步脱氢生成芳烃，例如：



芳烃，特别是低分子量芳烃，如苯及甲苯对热极为稳定。带侧链的芳烃主要是断链反应，即“去烷基化”，一般需要在较高的温度下。直侧链较支侧链不易断裂，而叔碳基侧链则较仲碳基侧链更容易脱去。侧链越长越易脱掉，而甲苯是不进行脱烷基反应的。

侧链的脱氢反应，也只有在很高的温度下（650℃以上）才能发生，如：



直馏原料中几乎没有烯烃存在，但其它烃类在热分解过程中都能生成烯烃，所以烯烃热反应也是不可忽视的。

烯烃在加热条件下，可以发生裂解反应，其碳链断裂的位置一般发生在双键的β位上，如：

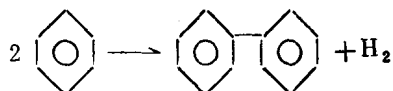
$$\begin{array}{ccccccc} R & \vdots & CH_2 & - & CH & = & CH & - & CH_2 & \vdots & R \\ & \vdots & & & & & & & & \vdots & \\ & \beta & & \alpha & & \alpha & & \beta & & & \end{array}$$
 其断裂规律与烷烃相似。

二、缩合反应

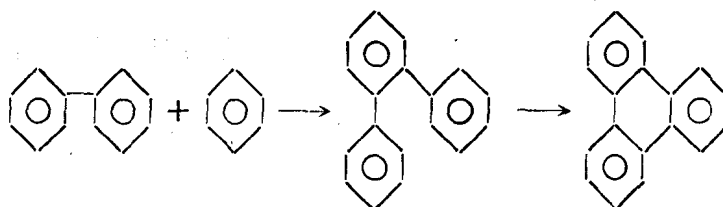
石油烃在热的作用下除进行分解反应外，还同时进行着缩合反应，所以使产品中存在有相当数量的沸点高于原料油的大分子缩合物，以至焦炭。

缩合反应主要是在芳烃、烷基芳烃、环烷芳烃以及烯烃中进行。

例如：当温度超过550℃以上时，苯开始发生缩合反应，产物主要为联苯、气体及焦炭。气体中大部分（88~91%）为氢气，其它还有甲烷、乙烯等。主要反应为：

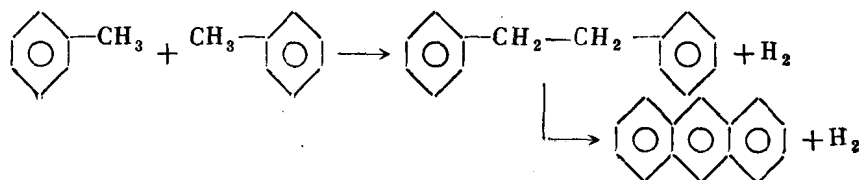


二联苯在热解条件下进一步缩合为三联苯等如：



三联苯再进一步缩合，最终成为高度缩合的稠环芳烃。

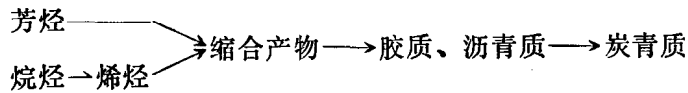
烷基芳烃的主要反应之一也是缩合反应。



环烷芳烃进一步脱氢缩合可生成高分子多环芳烃。

在热分解反应过程中会生成大量烯烃。这些烯烃除进一步裂解之外，同时与其它烃类交叉进行反应，使反应变得十分复杂。

芳烃热稳定性很高，单独进行反应时，不仅裂解反应很难进行，缩合生焦的速度也很缓慢，但如果与烷烃或烯烃混合存在时则缩合生焦的速度显著加快。实验证明，当用较轻的馏分将较重的馏分稀释时，焦炭的生成反而增加。根据许多试验结果表明焦炭的生成过程如下所示：



可见石油馏分热加工过程的生焦倾向与原料的化学组成有着重要的关系，原料中芳烃及胶质含量越多越易生焦。

石油重质组分的热破坏反应过程，是一个复杂的平行-顺序反应过程。随着反应深度的增加，其反应产物的分布变化趋势如图5-1所示。由于反应是平行-顺序进行的（如图5-2所



图 5-1 热裂化产品分布图

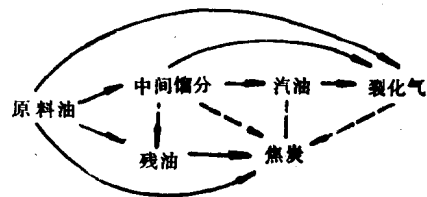


图 5-2 平行-顺序反应特征示意图

示），使其所产汽油及中间馏分的产率，在某一反应深度时会出现最大值，而最终产物气体和焦炭的产率则随着反应深度的增加而一直上升。

三、石油烃热加工过程的热效应及反应速度

石油馏分及重、残油的热破坏加工过程是许多不同热效应反应的总合。如前所述这些反应主要分为两大类。属于裂解类型的是吸热过程，属于缩合类型的是放热过程。由于分解反应占主导地位，所以整个过程的热效应表现为吸热。

石油热加工过程的反应热通常以生成每kg汽油或（汽油+气体）为计算基准。实际反应热的大小由原料性质、反应深度以及操作条件等多种因素决定，比较难于准确确定。工程上常根据经验选用，其范围约为500~2100kJ/kg汽油。

在反应深度不很高（20%）时，热裂化反应速度服从一级反应的规律，可用下列方程表示：

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x) \quad (5-1)$$

式中 k ——反应速度常数， s^{-1} ；

a ——单位反应容积内原始反应物的mol数；

x —— τ 秒内起反应的mol数；

τ ——反应时间，s。

上式积分得：

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (5-2)$$

〔例5-1〕某石油馏分在反应温度为 $t^{\circ}\text{C}$ 时，经裂化4200s后，剩下的未分解原料为76.9%，试求反应速度常数 k 。

解：设 $\alpha = 1.0$
 则 $x = 1 - 76.9\% = 0.231$

故 $k = \frac{1}{4200} \ln \frac{1}{0.769}$
 $= 6.25 \times 10^{-5}$

此方程对烷烃、高分子烯烃的首次分解反应及环状烃的断侧链反应来说是正确的，而对低分子烯烃，因它们首先发生叠合反应，故大于一级；对乙烯为二级，丙烯、丁烯及其它为一级与二级之间。

裂化过程的反应速度常数还与反应深度有关。分解速度常数随分解深度增加而降低，这是因为随着反应深度的增加，未反应的烃分子是越来越稳定。此外，也由于当反应加深时，缩合反应的比例加大，以及反应产物可能会对反应有一定的阻碍作用。

总之，在反应深度较大时，烃类的热裂化反应不再服从一级反应的规律。

温度是决定烃类热分解过程的基本因素之一，当温度变化时，反应速度随之剧烈变化。反应速度常数(k)和反应温度(T)之间符合阿累尼乌斯方程：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (5-3)$$

若将上述方程在 $T_1 \sim T_2$ 范围内积分，则得：

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5-4)$$

式中 k_1, k_2 ——分别为 T_1 及 T_2 绝对温度(K)时的反应速度常数；

E ——活化能，约为209~293kJ/mol；

R ——气体常数，其值为8.319J/mol· $^{\circ}\text{C}$ 。

由此可以看出，当温度变化时，反应速度的变化由活化能决定。

对于实际计算，采用反应速度的温度系数(k_t)或温度梯度(Δt)比采用活化能的数值更为方便。所谓反应速度的温度系数，即当温度每升高 10°C 时反应速度增加的倍数。温度梯度则表示，若使过程的速度增加一倍，温度应该提高的度数。

同一反应在不同温度下进行，且达到相同反应深度时所需的反应时间应与反应速度常数成反比。即：

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{k_2}{k_1} \quad (5-5)$$

根据反应速度的温度系数定义：

$$\frac{k_2}{k_1} = k_t \left(\frac{t_2 - t_1}{10} \right) \quad (5-6)$$

故 $\tau_2 = \tau_1 k_t^{-0.1(t_2 - t_1)}$ (5-7)

若已知 $t_1^{\circ}\text{C}$ 下需要的反应时间 τ_1 以及 $t_1^{\circ}\text{C}$ 至 $t_2^{\circ}\text{C}$ 间的 k_t ，则可由上式求得在 $t_2^{\circ}\text{C}$ 时所需的反应时间 τ_2 。 k_t 值一般在1.5~2.0之间。

〔例5-2〕当裂化温度为430℃时，在95min内所得汽油产率为19%，试求裂化温度为500℃时，达到相同反应深度所需的反应时间。

解：取反应速度的温度系数 $k_t = 1.7$

根据式(5-7)得500℃时的反应时间

$$\begin{aligned} \tau_{500^\circ\text{C}} &= \tau_{430^\circ\text{C}} k_t^{-0.1(t_2 - t_1)} \\ &= 95 \times 1.7^{-0.1(500 - 430)} \\ &= 2.3 \text{ min} \end{aligned}$$

第三节 减粘裂化

减粘裂化(简称减粘),顾名思义可知该裂化过程的目的在于减小原料的粘度。实际是一个浅度的热裂化过程。

三、四十年代时,这一过程曾被广泛用来增产汽油和降低燃料油粘度。后来由于催化加工技术的迅速发展,使减粘裂化和其它热破坏加工过程在炼厂中的地位日趋低落,甚至面临被淘汰的局面。近十几年来,由于石油市场对重质燃料油的需求量减少,对中间馏分油的需要量增加以及重质原油比例的上升,使减粘裂化作为一种减少燃料油、增加轻质油简易可行的重油加工手段重新受到了重视,并得到较快发展。

过去我国以常压重油或减压渣油作为燃料油,常由于粘度不符合规格要求(例如胜利原油的常压重油 $\gamma_{100} = 125 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$;减压渣油 $\gamma_{100} = 1262 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 都远远超过燃料油的规格指标)。需要掺入相当数量的含蜡馏分油,有时甚至掺入柴油。致使轻质油品当做燃料油品使用,造成经济上的极大损失。采用减粘裂化使得渣油粘度降低、倾点改善,得到合乎规格要求的燃料油,可以避免上述那种不合理的作法。

减粘是处理渣油的手段之一。此外,还有催化裂化、焦化、溶剂脱沥青及加氢裂化等脱炭或加氢的方法。属于热过程的是减粘、焦化和溶剂脱沥青。前者与后两者相比,在同等规模时具有投资少、见效快、经济效益较好的优点。但由于它们的加工目的不同,这要根据原料性质及对产品的需求来决定选择那种加工方法较为适宜。

减粘裂化是在400~500℃和0.4~0.5MPa条件下进行的浅度热裂化反应。反应产物除得到减粘渣油外(燃料油),还有中间馏分(可做催化裂化原料)及少量汽油和裂化气。表5-1列出两装置的产品分布数据。

表 5-1 减粘过程的产品分布, %(重)

项 目	南京炼厂(热裂化改造)	上海炼厂
气体+损失, %	10.3	3
汽油馏分, %	9.2	3.5
柴油馏分, %	6.1	7.5
蜡油馏分, %	—	30
减粘渣油, %	74.4	56
合 计, %	100	100

目前工业上的减粘装置大体可分为三类:

(1) 深度减粘裂化：反应温度在440~500℃之间，除减粘渣油外，还可生产部分减粘汽油和柴油，采用加热炉或反应塔。

(2) 浅度减粘裂化：反应温度在400~440℃之间，以减小渣油粘度为目的，并产少量气体和凝缩油，有加热炉也有反应塔。

(3) 延迟减粘装置和常减压装置联合：只有反应塔没有加热炉，反应温度较低在370~390℃之间，生产目的与第二类相同。

表5-2列出国内外部分减粘裂化装置的操作条件。图5-3为减粘装置的原则流程。

表 5-2 国内外部分减粘裂化装置操作条件

单位名称	反应温度, °C	停留时间	减粘效果	备注
壳牌公司	440~450	4~8 min	510~70	有炉有塔
路默斯等公司	470~480	1~2 min	510~70	有炉没塔
安庆炼油厂	370	3 h	65~87→35	无炉有塔
石油化工研究院	410~420	40~60 min	1071→104~146	有炉有塔
南京炼厂(热裂化改)	468		滴状→18.3	下流式

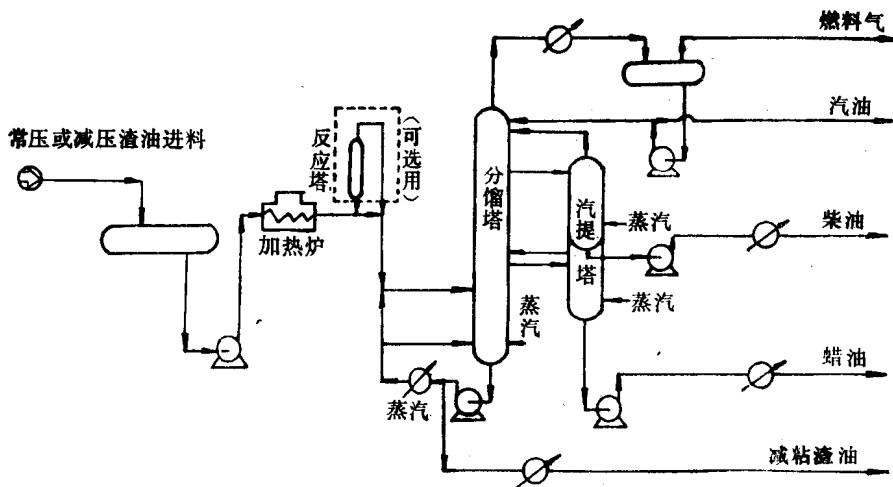


图 5-3 减粘装置原则流程

原料油（常压或减压渣油）从罐中用泵抽出送入加热炉（或反应塔或二者串联）反应后进入分馏塔，为中止反应，避免结焦。在反应物进塔前以及分馏塔底打急冷油。经过分馏塔分出气体、汽油、柴油、蜡油及减粘渣油。

减粘是液相吸热过程，重质烃和胶质裂化成轻质产品，同时也发生聚合、缩合、脱氢和脱烷基等反应使之生成焦炭。如果转化率高过某一限度，就会有焦炭、沥青质沉积在炉管上，而且所产燃料油（减粘渣油）安定性也变差，所以减粘过程的转化率常常受到燃料油贮存安定性的限制。

为了达到要求的转化率，可以采用低温长反应时间也可以高温短反应时间。反应温度与停留时间的关系如表5-3所示。

炉管式减粘与塔式减粘各有特点，前者由埃克森公司开发，反应完全在炉管内完成，将加热炉管分为两部分，即加热段和裂化段，温度易调节，炉管清焦简单，装置紧凑，可以达

表 5-3 反应温度与停留时间的关系

反 应 温 度, °C	停 留 时 间, min	
410	32	} 塔式减粘
425	16	
440	8	
455	4	
470	2	} 炉管式减粘
485	1	
500	0.5	

到较高的转化率，能为其它二次加工过程提供原料。后者为壳牌公司开发的新型减粘工艺（简称SSV）、反应少部分在炉管中进行，大部分在反应塔中进行，与前者相比有以下优点：

- (1) 反应温度低。因此所需加热炉较小，故炉管压降小、废热回收设备少、投资少。
- (2) 燃料消耗量少。
- (3) 开工周期长，可达一年。炉管式减粘开工周期一般只有3~6个月。

但需解决反应塔内的物流返混问题。

我国现已开发的与常减压装置联合或由其它装置改造的“无炉有塔”及“有炉有塔”上流式减粘工艺技术，已在茂名、安庆、南京、锦州、东炼等厂投产，为我国发展减粘技术奠定了良好基础。

目前国内减粘装置的主要任务是降低燃料油的产量和粘度，而不是象国外那样以增产重瓦斯油馏分为主要目的，所以减粘的反应深度要求不高，适宜采用上流反应塔式减粘工艺。

第四节 焦炭化过程

焦炭化过程（简称焦化），也是处理渣油的手段之一，它又是唯一能生产石油焦的工艺过程，是任何其它过程所无法代替的。尤其是某些行业对优质石油焦的特殊需求，至使焦化过程在炼油工业中一直占居着重要地位。

焦化是以贫氢重质残油（如减压渣油、裂化渣化以及沥青等）为原料，在高温（400~550°C）下进行深度裂解及缩合反应的热破坏加工过程。

炼油工业中曾经采用过的焦化方法主要有釜式焦化、平炉焦化、延迟焦化、接触焦化和流化焦化等。

釜式及平炉焦化法均属于间歇式操作，由于技术落后、劳动强度大，早已被淘汰。

接触焦化和流化焦化分别与催化裂化中的移动床和流化床相类似，以焦粒作为热载体在两器中循环。接触焦化由于设备结构复杂，维修费用高，工业上没得到发展。流化焦化在西欧一些国家采用较多，仅次于延迟焦化。

延迟焦化应用最广泛，自1930年第一套工业装置投产以来已经历了60年的发展历程，可称是经久不衰的焦化工艺。故本节只介绍延迟焦化过程。

一、延迟焦化过程的工艺流程

延迟焦化的特点是，原料油以很高的流速在高热强度下通过加热炉管，在短时间内加热到焦化反应所需要的温度，并迅速离开炉管进到焦炭塔，使原料的裂化、缩合等反应延迟到焦炭塔中进行，以避免在炉管内大量结焦，影响装置的开工周期。

延迟焦化装置有一炉两塔、两炉四塔，也有和其它装置直接联合的。典型的延迟焦化流程示意图如图5-4所示。

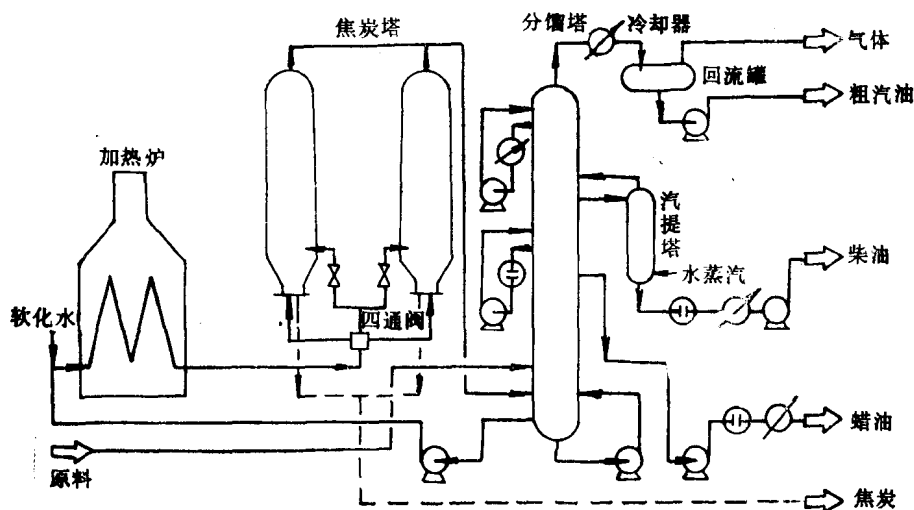


图 5-4 延迟焦化装置流程示意图

原料经预热后，先进入分馏塔下部，与从焦炭塔顶过来的焦化油气在塔内接触换热，把原料油中的轻组分蒸发出来，同时也使原料被加热（一般分馏塔底温度不宜超过 400°C ）。焦化油气中相当于原料油沸程的部分称为循环油，随原料一起从分馏塔底抽出，打入加热炉辐射室，加热到 500°C 左右，通过四通阀由底部进入焦炭塔，进行焦化反应。为了防止油在炉管内反应结焦，需向炉管注水，以加大流速（一般为 2m/s 以上），减少在炉管中的停留时间，注水量约为原料油的 2% 左右。

进入到焦炭塔的高温渣油，需停留足够的时间，以便充分进行反应。反应得到的油气从焦炭塔顶引出进分馏塔，分出焦化气体、汽油、柴油、蜡油以及循环油（与原料一起再次进行焦化）。焦化生成的焦炭留在焦炭塔内，通过水力除焦从塔内排出。

焦炭塔采用间歇式操作，至少要有两个塔切换使用，以保证装置的连续运转。每个塔的切换周期，包括生焦、除焦及各辅助操作过程所需全部时间。对两炉四塔的焦化装置来讲，一般为 48h ，其中生焦过程占一半时间。焦炭塔生产周期工序如图5-5所示。

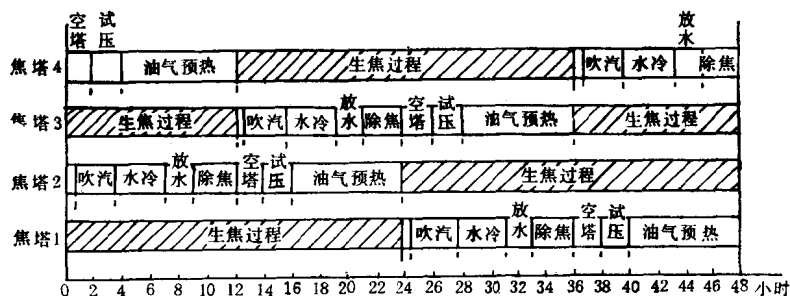


图 5-5 焦炭塔生产周期工序

在生产中，焦炭塔的焦层及泡沫层料位逐渐增高，当达到全塔总高的2/3左右时即停止进料，通过四通阀将炉出口油料切换到另一焦炭塔。

生焦时间的长短主要取决于原料性质及对焦炭质量的要求，特别是对挥发分限制的程度。

切换下来的焦炭塔，立即吹出残留的油气，然后水冷，除焦。延迟焦化的除焦方法，目前已广泛采用水力除焦，使用大约10MPa以上的高压水通过切焦器进行除焦，除下的焦炭落入焦池后送出装置。

延迟焦化的操作条件如表5-4所示。

表 5-4 延迟焦化操作条件

项 目	大庆减压渣油	胜利减压渣油
辐射炉管出口温度, °C	500	500
蒸发段温度, °C	350~360	330
分馏塔底温度, °C	390~395	390
分馏塔顶压力(即系统压力)(表), kPa	50	70
辐射炉管流量, m ³ /h	80~90	121
加热炉进料泵出口压力(表), MPa	3.5~4.0	2.7~3.0
注水量, kg/h	1300	1600
焦炭塔顶压力(表), MPa	≥0.22	0.23
循环比	0.3	0.4

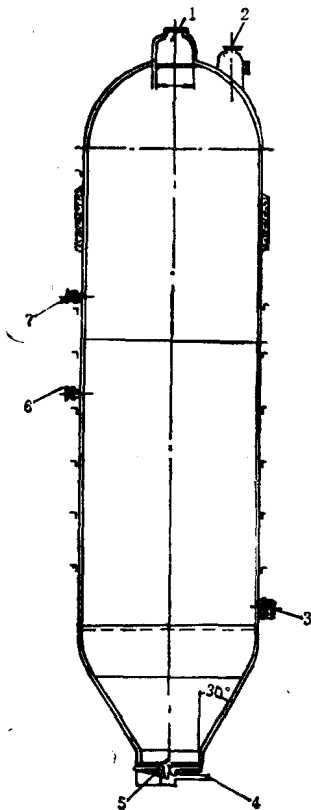


图 5-6 焦炭塔结构图

1—除焦口；2—泡沫塔油气出口；3—预热油气出口；
4—进料管；5—排焦口；6、7—钴60料面计

为了生产优质焦可采取适当提高炉出口温度(达510°C)、循环比(达1.00以上)、焦炭塔压力及延长生焦时间(达36h以上)等作法。

二、延迟焦化过程的特殊设备

1. 焦炭塔

焦炭塔是一个空筒，实际是为焦化过程提供的反应空间。全塔自上而下分别用24、28、30mm厚的20号锅炉钢板拼焊而成，如图5-6所示。其高度由焦层、泡沫层和安全高度决定，在塔的顶部设有除焦口、放空口、油气出口和装有钢丝筛网的泡沫小塔，使油气通过小塔时起到破沫和过滤的作用，以防后部油气管线和分馏塔被焦末堵塞。塔侧设有预热用循环油气进口，并在不同高度装有钴60放射性料面计，如图5-7所示。用来指示塔内泡沫层和焦层的位置。焦炭塔下部为锥形，在锥体的底端为排焦口，在生产过程中由底盖密封，底盖与锥体由法兰连接，排焦时卸开。在底盖中心装有垂直向上的进料口，原料在炉管中加热后，由此进入焦炭塔，进行焦化反应。

2. 水力除焦系统

延迟焦化实现了水力除焦后，大大方便了除焦过程，也促进了延迟焦化的发展。目前普遍采用的水力除焦方式有：有井架和无井架两种。

(1) 有井架水力除焦流程如图5-8所示。

清水通过水管流入高位贮水罐，用高压水泵，将水加压经水龙带送到水龙头进入空心钻杆至切焦器(即钻头，如图5-9所示)，由切焦器的喷嘴喷到焦炭塔内，约13MPa的高压水经喷

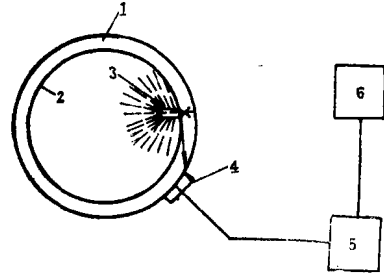


图 5-7 钻60料面计示意图
1—焦炭塔保温层；2—塔壁；3—钻60放射源；
4—接受器；5—放大器；6—指示仪表

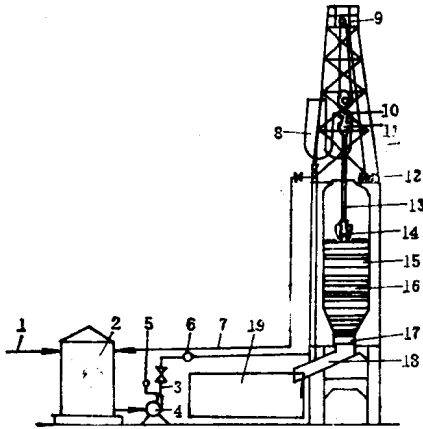


图 5-8 有井架水力除焦流程示意图

1—进水管；2—高位贮水罐；3—泵出口管；4—高压水泵；
5—压力表；6—水流量表；7—回水管；8—水龙带；9—天车；
10—水龙头；11—风动马达；12—绞车；13—钻杆；
14—水力切焦器；15—焦炭塔；16—焦炭；17—保护筒；
18—28°溜槽；19—贮焦场

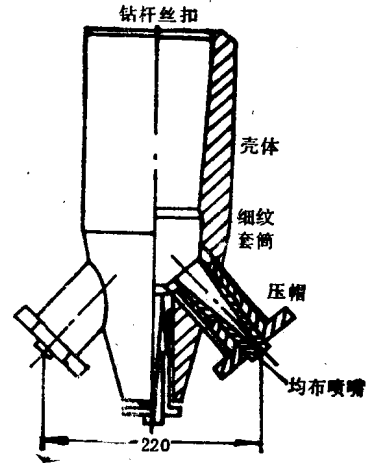


图 5-9 微型切焦器结构图

嘴形成高压射流，将塔内积结的焦炭切成碎块和水一起落到焦炭塔锥体底部(这时底盖已打开)，经倾斜28°的溜槽进入贮焦场。钻杆不断升降和转动，直到把焦炭塔内的石油焦全部除掉为止。焦场的水经过几道栅栏流入吸水井循环使用。石油焦由桥式吊车送出装置。

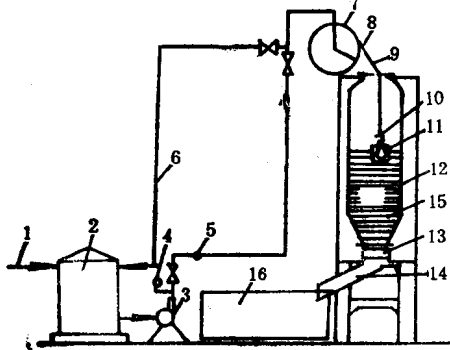


图 5-10 无井架水力除焦流程示意图

1—进水管；2—高位贮水罐；3—高压水泵；4—压力表；
5—水流量表；6—回水管；7—滚筒；8—高压水龙带；9—水龙带导向装置；10—水力涡轮旋转器；11—水力切焦器；
12—焦炭塔；13—保护筒；14—28°溜槽；15—焦炭；16—贮焦场

(2) 无井架水力除焦流程如图5-10所示。

这种除焦方式是将送到焦炭塔顶的高压水管与绕在滚筒上的水龙带连通，没有井架和钻杆，水龙带经过导向装置与涡轮旋转器连接，再由涡轮旋转器带动切焦器旋转，来切割焦炭塔内的积焦。两种水力除焦方法的优缺点见表5-5。

(3) 无焰燃烧炉

对焦化用加热炉最重要的要求是炉膛热分布好，各部分炉管的表面热强度均匀，而且炉

表 5-5 两种除焦方法优缺点比较

除焦方式	优点	缺点
有井架	①操作安全可靠, 不易发生故障 ②水龙带耗量少, 维修费用低 ③除焦快, 耗电少 ④能切割强度较高的油焦	①一次投资高 ②钢材耗量大 ③井架顶部滑轮加油及高空维修困难
无井架	一次投资少, 节省钢材 (约为有井架钢材用量的30%)	①水龙带耗量大, 为有井架的10~20倍 ②除焦时间长 (比前者长一倍) ③涡轮旋转器易发生故障 ④操作维修费用高

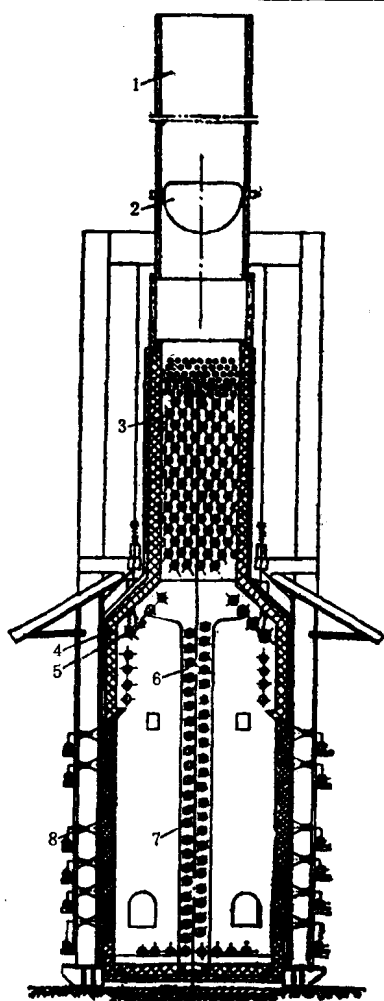


图 5-11 无焰燃烧炉

1—烟囱; 2—烟道挡板; 3—对流管; 4—炉墙;
5—吊架; 6—花板; 7—辐射管; 8—无焰燃烧器

管环向热分布良好, 尽可能避免局部过热现象发生, 同时还要求炉内有较高的传热速率以便在较短的时间内给油提供足够的热量。根据上述要求认为延迟焦化装置采用立式无焰燃烧 (如图5-11所示) 最为适宜。

三、延迟焦化过程的产品

延迟焦化过程的产物有气体、汽油、柴油、蜡油以及石油焦。表5-6和表5-7分别列出了两种减压渣油原料所得产品的分布情况及其气体组成。

焦化所用原料不同, 产品收率也不一样。焦化是在高温下进行的深度裂解和缩合的过程, 所以其产品性质具有明显的热加工的特点与催化过程很不相同。

(1) 焦化气中含有较多的甲烷、乙烷和少量的烯烃。可用作燃料, 也是制取氢气及其它化工过程的原料。

(2) 焦化汽油中不饱和烃含量较高, 而且含硫、氮等非烃化合物也较多。因此, 安定性较差。其辛烷值随原料及操作条件的不同而异, 一般为50~60, 常需经加氢精制后, 才可作为车用汽油的组分。

(3) 焦化柴油和焦化汽油有相同的特点, 安定性差, 且残炭较高, 以石蜡基原油的减压渣油为原料时所得的焦化柴油十六烷值较高, 其它原料均较低。焦化柴油也需经加氢精制后才能作为柴油发动机的燃料。

(4) 焦化蜡油 主要作为催化裂化、加氢裂化等二次加工过程的原料, 或与其它渣油

表 5-6 焦化产品分布

项 目	大庆减压渣油	胜利减压渣油
气 体, %	6.6	7.58
汽 油, %	15.4	10.9
柴 油, %	28.0	30.3
蜡 油, %	32.0	25.5
石 油 焦, %	16.0	23.7
尾油+损失, %	2.0	2.02

表 5-7 焦化气体组成, % (体)

项 目	大庆减压渣油	胜利减压渣油	项 目	大庆减压渣油	胜利减压渣油
N ₂	15.7	3.11	C ₃ H ₈	12.1	8.04
H ₂	4.5	9.2	C ₂ H ₆	10.5	4.38
CH ₄	30.5	22.56	C ₄ H ₁₀	4.0	11.33
C ₂ H ₄	16.6	12.12	C ₄ H ₈	1.16	9.17
C ₂ H ₂	4.17	2.16			

调合作为锅炉燃料。

(5) 焦化过程所生产的焦炭即石油焦。它是该过程的特有产品, 目前国内石油焦的规格标准分为三级, 如表5-8所示。

表 5-8 石油焦产品规格 ZBE44002-86

项 目	质量 指 标						试 验 方 法
	1 号		2 号		3 号		
	A	B	A	B	A	B	
硫 分, % 不大于	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0	SY2871
挥发分, % 不大于	10	12		15	16	18	SY2871
灰 分, % 不大于	0.3	0.5			0.8	1.2	SY2871
水 分, % 不大于	3						SY2871
真比重, g/cm ³ 不小于 1300℃, 5h下煅烧	实 测		—				SY2871
粉焦量, % 不大于 块粒8mm以下	实 测		—				附录 A

石油焦的用途: 不同用途的焦, 对其质量的要求也不一样。用于制作炼铝、炼钢工业的低电阻电极、原子反应堆的减速剂和宇宙飞行设备中的高级石墨制品等的石油焦必须满足一级焦的要求; 二级焦可用于制作一般电极和绝缘材料; 三级焦可作为冶金及其它工业的燃料。

石油焦的类型: 从外形和性质来划分, 石油焦可分为3种类型。