

中国石化出版社

934760

炼油装置技术标定丛书



延迟焦化装置

技术标定程序

《炼油装置技术标定丛书》编写组

0.4

TQ520.4
9012

中

934760

TQ520.4
2012

炼油装置技术标定丛书

延迟焦化 装置技术标定程序

《炼油装置技术标定丛书》编写组

中国石化出版社

内 容 提 要:

本书用于延迟焦化装置的标定核算。书中简要叙述了延迟焦化的工艺技术、操作经验和技术发展方向,系统地给出了各单元设备标定核算的数学模型,并将其关联成由各子系统组成的工艺计算程序,且附有例题。本书为现有生产装置的标定核算提供了标定方法和一套切实可行的标准程序。

读者对象:炼油和石油化工企业的工程技术人员、管理人员。

本书编写组成员:

秦瑞岐 申世敏 钟长南 龚亚亮

炼油装置技术标定丛书

延迟焦化装置技术标定程序

《炼油装置技术标定丛书》编写组

•

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:100029)

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 13³/₄印张 348千字 印1-1080

1991年6月北京第1版 1991年7月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-198-3/TQ·101 定价,6.55元

前 言

为适应我国原油重和加工深度不断深化的需要及迅速提高经济效益，延迟焦化在我国有了较快地发展。而优化现有生产装置的原料和操作条件，有效地推动技术进步，搞好技术改造，增加生产能力，提高生产技术水平，是发展焦化生产的重要途径。

本书首先阐述了延迟焦化工艺技术、操作经验和技術发展的方向，然后系统地给出了延迟焦化各单元设备标定核算的计算模型和相应的计算机程序。第四章至第十一章给出的程序，适用于PC-1500系列微机（要求配置16K扩充卡）；其后附录给出的程序，适用于IBM PC/XT/AT及其兼容机（需带汉字操作系统）。本书目的在于对现有生产装置进行标定核算，优化操作，搞好技术改造，提高延迟焦化装置的生产技术，增加经济效益，为从事石油化工的操作人员和工程技术人员特别是从事重油加工的工作人员提供参考，以提高工效，起到事半功倍之效。

本书以长岭炼油化工厂焦化车间为核算模型。在编写过程中长岭炼油化工厂给予了大力支持，其中王胜利、肖旭、吴祥伶和吴广荣等同志对该书的完成给予了帮助和指导，在此特表示感谢。

限于编著者的学识和经验，书中难免有错漏之处，殷切希望广大读者多多批评指正。

编 者

1990年5月

目 录

第一章 延迟焦化生产工艺技术简介.....	1
一、延迟焦化在石油深度加工中的作用	1
二、渣油转化的基本途径	1
三、原料及操作条件的影响因素	3
第二章 延迟焦化的发展趋势.....	10
一、提高液收	10
二、生产优质焦	12
三、增加延迟焦化装置的处理能力	14
四、提高延迟焦化装置的灵活性	18
五、联合工艺	19
第三章 我国延迟焦化工艺的现状.....	20
第四章 分馏塔标定核算.....	23
第五章 空气冷却器标定核算.....	41
第六章 管壳式换热器及冷却器标定核算.....	49
第七章 塔板水力学标定核算.....	57
第八章 加热炉标定核算.....	66
第九章 焦炭塔的标定核算.....	81
第十章 机泵标定核算.....	85
第十一章 PC-1500 标定程序清单	89
附录 在IBM PC 系列微机上的标定核算.....	135

第一章 延迟焦化生产工艺技术简介

一、延迟焦化在石油深度加工中的作用

石油炼制中减压渣油的平衡及加工利用,是世界炼油工业中普遍存在的重大课题。延迟焦化是最深度的热裂化过程,它可使渣油部分脱碳改变其碳氢比,从而使渣油轻质化,以生产发动机燃料和石油焦。因而,自1930年第一套延迟焦化装置投产以来,延迟焦化工艺技术经久不衰,一直在发展。尤其是近十年来,由于世界燃料油需求量不断下降,原油质量日益变重,渣油过剩,作为渣油加工主要工艺的延迟焦化,进一步受到各国的重视,加快了发展速度。到1986年底,世界上一些国家的延迟焦化已有100余套装置,加工能力1亿吨左右(见表1-1)。我国自60年代以来,随着石油炼制工业的不断发展,也陆续有12套延迟焦化生产装置投产,生产能力达到650万吨/年。在当前原油变重,渣油供过于求的情况下,为提高原油加工深度,增产轻质产品,提高经济效益,延迟焦化必将有一个大的发展。

表 1-1 某些国家延迟焦化加工能力(1986年底)①②

国 名	生产能力.万吨/年	国 名	生产能力.万吨/年
美 国	7100.5	巴 西	157.9
加 拿 大	73.7	埃 及	90.6
美 国	320.0	印 尼	173.2
日 本	112.8	挪 威	110.0
联邦德国	314.6	西 班 牙	74.2
印 度	117.7	叙 利 亚	94.0
阿 根 廷	390.0	合 计	9254.7
意 大 利	115.5		

①1986年苏联延迟焦化生产能力955万吨/年。

②国外新建在建的延迟焦化装置共有28套,能力为1980万吨/年。

目前炼油工业中,焦化工艺主要是延迟焦化、流化焦化和灵活焦化三种形式,其中延迟焦化能力占85%左右,居主导地位。流化焦化所产焦不适于做电极焦,而灵活焦化所产低热值气体,存在出路问题,发展都比较缓慢。

早期的延迟焦化装置不产蜡油。50年代以来,提高液收(特别是蜡油)生产优质石油焦成为延迟焦化的重要目的。延迟焦化装置的简化流程见图1-1。

二、渣油转化的基本途径

加工渣油的困难,主要是渣油的碳氢比高,杂质(硫、氮、金属等)比较多。所以渣油的加工方案都以加氢或脱碳两种基本加工方法为基础,以降低其碳氢比。

1. 加氢

加氢可以把大部分渣油转化成交通运输燃料和石油化工原料,而且原料和产品的灵活性很高,产品质量较好。但由于渣油含沥青质类的稠环芳烃和杂质较多,对催化剂的要求很苛

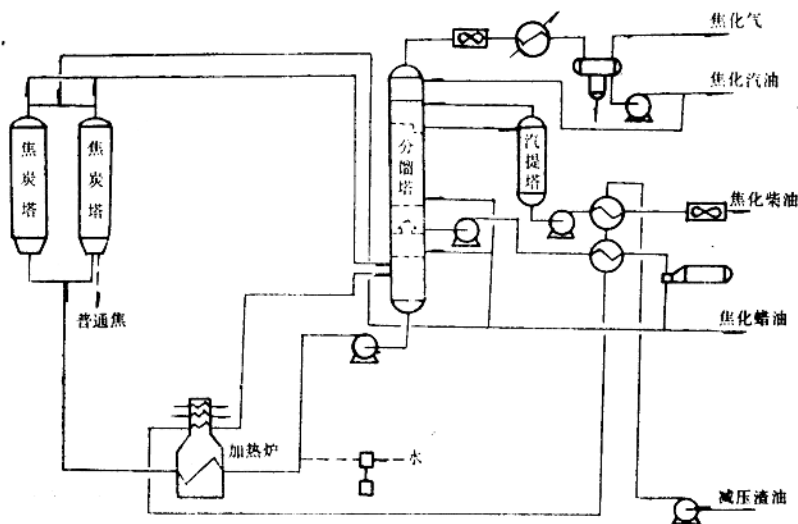


图 1-1 常规延迟焦化工艺流程示意图

刻，并且需用价格昂贵的设备和在高压氢介质环境中使用的结构材料，同时还要有充足的氢气来源，因而它的投资和操作费用都很高，致使其发展速度甚慢。

2. 脱碳

脱碳过程是从渣油中脱除氢碳比最低的化合物（沥青质或焦炭），如焦化、溶剂脱沥青、催化裂化等方法。这种加工过程技术不太复杂，投资和操作费用较低，技术成熟，因此在现代石油加工中得到广泛的应用。尤其是延迟焦化，它不受原料的限制，适用于各种渣油的加工，特别适合于低硫渣油的加工，不仅轻质油收率较高，而且副产品焦炭又有广泛的用途和销路，是渣油轻质化极为重要的加工手段。它是目前世界上加工渣油经济效益最好，对原料适应性最强的加工工艺。故世界上延迟焦化的加工能力达到渣油加工量的60%，占原油加工量的20%。图1-2所示为延迟焦化在世界渣油加工中占的比例。

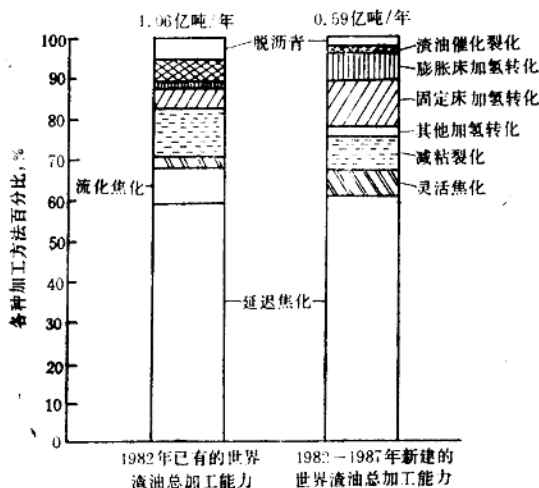


图 1-2 延迟焦化在世界渣油加工能力中的重要性

3. 加氢与脱碳相结合

这是目前采用最多的渣油加工途径，如焦化-加氢裂化或加氢脱硫-焦化。今后石油加工工艺的发展，不可能单靠一种渣油加工过程达到预期的目标，而是要采用加氢或脱碳联合的途径来达到渣油深度加工的目的。这种加氢脱碳相结合的流程，兼有二者的优点，使其单独加氢或脱碳工艺中的缺点在某种程度上得到改善，因此现实可行。

当前渣油加工的途径虽然很多，但其中并没有一种可以称为没有缺点的全优工艺，采用哪一种方法，主要取决于炼油厂的实际情况和今后发展的要求。重油加氢工艺虽然轻油收率高，产品质量好，但由于投资和操作费用太高，在我国当前的经济条件下还没有能力大搞。因此主要还要依靠一些脱碳的工艺，其中延迟焦化工艺由于投资和操作费用低，对原料适应性强，转化深度高，技术成熟，在国外被认为是各种重油加工路线中的“第一选择”。因此，近期应当重点发展它。

三、原料及操作条件的影响因素

延迟焦化与热裂化相似，只是在加热炉管中控制原料油基本上不发生裂化反应，而延缓至专设的焦炭塔中进行热裂化和缩合反应，它的产物有气体、汽油、柴油、蜡油和焦炭。焦化产品的分布与原料的性质、操作条件有着直接的关系。

1. 原料的性质

延迟焦化工艺对原料没有什么特殊的要求，它能适应多种不同的原料油，如常压重油、减压渣油、溶剂脱沥青的沥青油、糠醛精制的抽出油、乙烯焦油、催化裂化澄清油、煤焦油、页岩油、稠原油和硬沥青等，都能在延迟焦化装置上加工。这些原料都比较重，并含有许多杂质，这些不纯物的存在对操作和产品将产生不利的影晌，影响比较大的是原料的残炭值、含硫量和金属含量。

(1)残炭：残炭大小代表原料中易生成焦炭物质的多少，这是决定焦炭产率的主要因素。在操作条件一定时，焦炭产量随原料的残炭值的增加而增加。从表 1-2 可知，我国减压渣油的

表 1-2 几种焦化原料焦化后产品分布和性质 (循环比和压力一定)

项 目	Brega	Orinoco	Alaskan North Slope	Maya	轻质 阿拉伯油	重质 阿拉伯油
原 料:						
初馏点, °C	566	510	566	566	566	566
°API	12.3	2.6	8.9	2.6	7.4	4.5
残炭, % (质)	14.6	23.3	16.1	25.5	15.4	24.2
硫, % (质)	1.06	4.4	2.16	4.91	4.1	5.25
产 品:						
干气+C ₄ , % (质)	7.0	16.3	11.3	13.2	11.1	14.3
C ₄ -193°C, % (质)	18.6	16.2	14.6	19.3	16.1	13.9
°API	60.7	50.6	57.6	54.9	58.8	56.2
硫, % (质)	0.11	1.25	0.7	0.9	1.0	1.1
193°C°, % (质)	52.4	29.6	47.6	29.2	45.8	38.8
°API	35.7	18.8	25.1	20.9	28.1	26.8
硫, % (质)	0.83	4.1	1.4	3.6	2.3	2.4
焦炭, % (质)	22.0	37.9	26.5	38.3	27.0	33.0
硫, % (质)	1.9	4.3	3.0	5.6	6.4	7.25
镍+钒, ppm, (质)	182	3700	607	1854	368	676

残炭一般较小，在20%以下。对石蜡基油，在操作压力为 1.7×10^6 帕（表）、联合循环比为1.3、汽油干点为 200°C 、瓦斯油干点为 500°C 时，原料密度与产品收率的关系见图1-3，残炭与焦炭产率的关系见图1-4。近年来，随着原油的劣质化，延迟焦化原料的残炭值越来越高，已由10~20%上升到20~30%或更高。

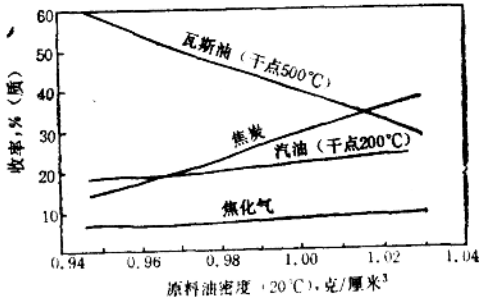


图 1-3 原料油密度与产品收率的关系

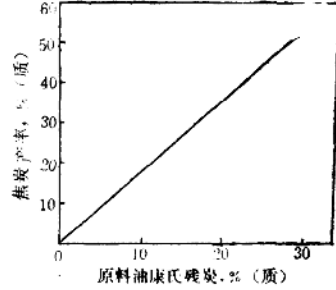


图 1-4 原料油康氏残炭与焦炭产率的关系

(2) 硫含量：加工含硫量高的原料，会对焦化后部系统带来腐蚀问题，而且存在于原料中的硫经焦化后大部分浓缩到焦炭中，使得焦炭产品不易为冶金部门所接受，因为含硫的炭素制品，在高温下产生晶胀，使产品断裂。作为燃料，也会造成环境污染及设备的腐蚀。焦炭中的硫含量通常是原料中硫含量的1.4~1.9倍。国外的高硫渣油含硫量已达到4%以上，而国内渣油一般在0.5~1%之间。这样的硫含量不会对焦化操作或产品造成大的影响。

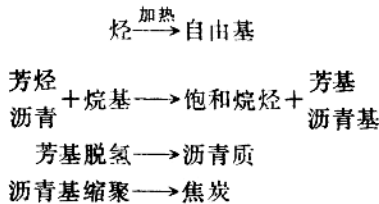
(3) 金属含量：焦化原料中的金属量几乎全部浓缩在焦炭中，在生产电极用焦和炼铝用焦时必须注意原油的脱盐效果和焦化原料中金属含量，因为金属含量过高是生产电极焦所不允许的。我国渣油含金属不多，这是作为焦化原料的一个有利条件。

国外几种原料焦化后的产品分布和性质见表1-2。

2. 操作条件影响因素

当原料一定时，焦化产品分布和质量取决于操作条件。延迟焦化主要有三个操作变数，它们是：焦化温度、焦炭塔压力和循环比。

(1) 焦化温度：焦化过程是一种热分解和缩合反应的综合过程，分解反应是吸热反应，而缩合反应是放热反应。沥青质和焦炭的形成机理为：



操作温度对分解和缩合反应的深度有直接影响，而焦化反应所需的全部热量均由加热炉提供。所以操作温度同时受加热炉结焦和焦炭塔成焦状况的约束。温度太低，焦化反应不完全，焦炭中低挥发分增多，将会生成沥青状油焦或软焦，严重影响液体产物的收率。温度过高，则生成的焦炭硬度增加，给水力除焦带来困难，或使加热炉炉管和转油线结焦，影响开工周期。因此在实际操作过程中，加热炉出口及焦化温度选择的余地很小。通常焦化温度在 $437 \sim 465^\circ\text{C}$ 之间，一般比炉出口温度低 50°C 左右。要保持焦炭塔有较高的平均温度，即焦炭塔入口温度与焦炭塔塔顶出口温度之差要小些。焦炭塔塔顶温度与蜡油增长率的关系见图

1-5, 焦化温度对焦炭收率的影响见图1-6。通常, 焦化反应温度每增加5.6℃, 瓦斯油收率增加1.1%。

(2) 焦炭塔压力: 在固定的温度和循环比下, 提高压力会使较多的重质烃类残留在塔中, 增加缩合的机率, 使焦炭产率上升, 蜡油收率降低。同时轻质烃类不易逸出反应系统, 而继续进行反应, 产生二次反应, 生成更小分子的组分, 使气体、汽油产率上升, 占去原料中大量的氢。压力降低(但不能太低), 则可克服上述不利因素, 多产中间馏分。焦炭塔压力与蜡油增长率的关系见图1-7。现在许多新设计的延迟焦化装置都采用尽可能低的操作压力, 有的已降到0.105兆帕(表)。表1-3是焦化温度和循环比一定时, 压力对产品分布和性质的影响。通常焦化压力每降低0.05兆帕, 液体产品收率增加1.3%(体)左右, 焦炭产率下降1%(质)左右。

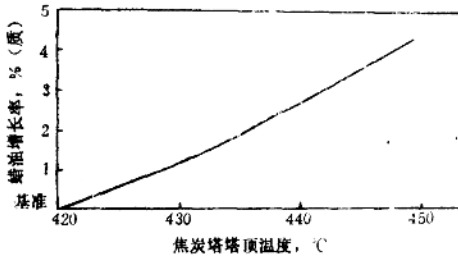


图 1-5 焦炭塔塔顶温度与蜡油增长率的关系

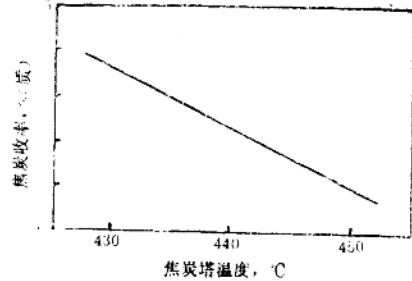


图 1-6 焦化温度对焦炭收率的影响

(3) 循环比: 循环比是焦化工艺的一个很重要的操作参数, 是影响产物分布、操作费用的主要因素。在固定的加热炉流量下, 增大循环比会明显降低装置的处理能力。循环比变小, 意味着从分馏塔分离出的蜡油终馏点提高, 返回焦炭塔内进行二次裂化的重质烃类减少, 相应地降低了小分子烃类的产量和焦炭的产率, 增加了中间馏分的产率, 原料中的氢相对得到了较充分的利用。

不过循环油不能单独存在, 它与新鲜原料油在分馏塔底部混合后, 经热油泵(即加热炉的进料泵)进入加热炉辐射段。故热油泵的流量为新鲜原料油量与循环油量之和, 即:

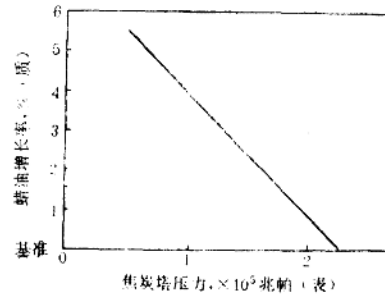


图 1-7 焦炭塔压力与蜡油增长率的关系

$$\text{循环比} = \frac{\text{循环油}}{\text{新鲜原料油 (质量)}}$$

$$\text{联合循环比} = \frac{\text{炉流量}}{\text{新鲜原料油}}$$

$$= \frac{\text{新鲜原料油} + \text{循环油}}{\text{新鲜原料油}}$$

$$= 1 + \text{循环比}$$

其规律是循环比越小则液体收率就越高, 气体和焦炭收率就越小。因此为了提高液体产物收率, 就必须采用低循环比操作。实践证明, 当循环比降到0.25时, 分馏塔塔底的温度要升到400℃以上, 这时分馏塔塔底已有裂化、缩合反应发生, 易造成分馏塔塔底结焦, 影响长期运转。所以按目前的操作, 降低循环比是有限度的。

最近若干年来, 国外的炼油工作者为了提高延迟焦化的液体产物收率, 对延迟焦化的循环方式提出了不少改进措施, 如美国专利报导, 将一部分焦化柴油馏分混入到新鲜原料油

表 1-3 压力对产品分布和性质的影响

产 品	焦炭塔压力, 兆帕 (表压)	
	0.1	0.24
原料:		
原油		
初馏点, °C		552
·API		2.8
残炭, % (质)		20.6
硫, % (质)		2.4
干气+C ₄ , % (质)	16.1	16.5
C ₃ -193°C, % (质)	12.0	12.4
·API	46.8	47.1
硫, % (质)	1.4	1.3
193°C*, % (质)	37.3	33.3
·API	19.0	19.8
硫, % (质)	1.8	1.8
焦炭, % (质)	34.6	37.8
硫, % (质)	2.4	2.4

中,可降低焦炭收率增加液收。还有的把新鲜原料油分成两部分,一部分到分馏塔塔底进行常规循环,另一部分则直接进入加热炉辐射段,可把循环比降到很低。也有的用焦化轻柴油完全代替重循环油进行循环。总之,这些作法无论循环量大小,都还用循环操作,都还没有把循环比降到零。

现在,延迟焦化的循环比通常在0.2~0.4的范围内。生产电极焦时,循环比可达0.8,若循环量(对进料)减少约10%,则焦炭产量降低1.2%(质)左右(对进料)。有时由于工艺上的要求,例如稳定加热炉操作和减少弹丸焦等,需要足够的循环比。循环比过高将增加操作费用和投资。

改变循环比是控制重瓦斯油干点的唯一方法。循环切割点对产品分布的影响见表1-4,几种原料在特定条件下的产品分布见表1-5和表1-6。

简言之,延迟焦化装置的操作经验为:

- (1) 焦炭塔压力每降低55千帕,焦炭产率降低1%(质)(对新鲜渣油进料)。
- (2) 焦炭塔压力每降低55千帕,液体产率增加1.3%(体)(对新鲜渣油进料)。
- (3) 焦炭塔油气管线的温度每升高10°C,焦炭产率降低1.44%(质)(对新鲜渣油进料)。
- (4) 焦炭塔油气管线的温度每升高10°C,瓦斯油和馏分油的产率增加1.93%(体)(对进料)。
- (5) 挥发可燃物每降低1%(质),焦炭塔油气管线温度升高3.9~5.0°C。
- (6) 循环量减少10%,焦炭产率降低1.2%(质)(对进料)。
- (7) 在焦化原料中减少直馏瓦斯油10%焦炭产率降低1.5%(质)(对进料)。
- (8) 焦炭产率降低1.0%(质),液体产率增加1.5%(体)(对进料)。
- (9) 循环周期减少6小时,焦炭的挥发可燃物增加1.0%(质)。

表 1-4 循环切割点对产品分布的影响

项 目	方 案 A	方 案 B
进料：减压瓦斯油		
密度 (15.6℃), 公斤/米 ³	1010	1019
残炭, % (质)	17.5	18.3
灰分, % (质)	0.035	0.019
操作条件:		
炉出口温度, ℃	499	499
焦炭塔压力, 兆帕(表)	0.23	0.23
循环比, % (质), 对新鲜料	14.8	9.8
重瓦斯油和循环切割点, ℃	453	485
产品收率:		
C ₁ -C ₂ 气体, % (质)	4.92	4.56
C ₃ -C ₄ 气体, % (体)	8.31	8.20
C ₅ -切割点液体, % (体)	70.91	72.18
焦炭, % (质)	31.7	31.0

表 1-5 操作条件和产品分布实例

项 目	Arkansas	Illinois	Oklahoma	Gilsonite	Coal Tar Pitch
原 料:					
密度(15℃), 公斤/米 ³	978	982	972	—	—
残炭, % (质)	15.1	14.8	11.6	26.0	47.9
硫, % (质)	3.0	0.6	1.15	0.3	0.75
操作条件:					
炉出口温度, ℃	490	496	490	488	506
焦炭塔压力, 兆帕	0.21	0.245	0.226	0.216	0.275
循环比	0.34	0.25	0.3	—	—
收 率:					
气体+C ₃ , % (质)	8.1	6.4	7.1	—	3.8
汽油, % (质)	17.1	21.6	20.5	—	} 25.8
轻瓦斯油, % (质)	43.3	46.0	49.5	—	
重瓦斯油, % (质)	—	—	—	—	
焦炭, % (质)	31.5	26.0	22.9	45.0	70.4

表 1-6 操作条件和产品分布

项 目	热加工焦油	加利福尼亚渣油	M: dontinent 渣 油
进 料:			
密度 (15℃), 公斤/米 ³	1090	986	984
硫, % (质)	0.56	1.6	0.38
残炭, % (质)	8.6	9.6	11.3
产品收率:			
气 体, % (质)	18.1	12.0	6.5
石脑油, % (质)	0.9	15.7	16.0
瓦斯油, % (质)	21.1	50.7	56.5
焦 炭, % (质)	59.9	21.6	21.0
操作条件:			
炉出口温度, °C	507	496	487
焦炭塔压力, 兆帕 (表)	0.34	0.41	0.21
循环比	1.08	0.3	0.1

3. 弹丸焦

在延迟焦化过程中, 由于原料问题和操作不当, 焦炭塔有时会产生小如砂粒和大似蓝球的弹丸焦。这种焦结构密实坚硬, 破碎困难, 给焦化操作带来许多问题。例如Gulf Coast炼厂的焦化装置由于弹丸焦堵塞焦炭塔塔底的联接管, 造成冷却水排不出去, 几乎停工。

弹丸焦的危害有三方面: 给操作带来困难, 延长焦炭塔生产周期; 难以破碎, 降低商品焦的质量和数量; 危及人身安全。

近年来弹丸焦问题在国外已引起重视, 并采取了一些解决弹丸焦问题的方法。效果较好的有: 加入适量的含沥青很少的芳烃化合物, 例如催化裂化澄清油; 提高循环量; 减少直馏重瓦斯油拔出率, 提高原料的比重指数; 降低焦炭塔塔顶蒸气线的温度; 降低气体流速。

4. 气体和液体产品

延迟焦化产品分三部分: 气体、液体和焦炭。

延迟焦化气体产量随原料和操作条件的不同变化较大, 一般在10%左右, 以Arkansas和北-Louisiana 常压重油为原料, 焦化后气体和液化石油气组成见表 1-7。

焦化液体产品指的是C₅以上的液体烃, 产率一般在60~70%, 其高低随原料和操作条件而异。

焦化液体产品含烯烃多, 质量差。汽油研究法辛烷值在50~70之间, 溴价在29~90范围内, 一般用作汽油调合剂和催化重整原料, 瓦斯油可作催化裂化和加氢裂化原料。

表 1-7 焦化生成物组成

项 目	焦 炭	轻馏分油	干 气	脱丁烷塔塔顶 馏 出 物	脱丁烷塔塔底 流 出 物
O ₂ , % (分子)			0.1		
N ₂			8.4		
CO			0.8		
H ₂			4.4		
CH ₄			43.0		
C ₂ H ₄			1.6		
C ₂ H ₆			19.1	4.7	
C ₃ H ₈			4.6	7.0	
C ₄ H ₁₀			11.6	21.5	
异丁烷			6.4	15.4	
异丁烯				8.0	0.31
1-丁烯				12.9	
2-丁烯				6.2	1.15
正丁烷				19.5	2.61
C ₅				4.8	14.23
C ₆ +					81.70
合 计			100.0	100.0	100.0
产品收率 (对原料):					
% (质)	22.63	58.85	7.4	2.60	10.35 (损失0.83)
% (体)		64.58		4.47	13.48

第二章 延迟焦化的发展趋势

多年来的生产实践证明,延迟焦化在把低值的渣油转变成高值的馏分油的同时,对石油产品的结构和炼厂的经济效益起着很大的作用。这些年来随着高技术的开发以及新科研领域的开拓,延迟焦化过程已不限于单纯处理渣油以提供更多汽油、柴油等,而开始逐步向新型材料方面延伸。如延迟焦化生产的针状焦已在冶金、国防工业上得到了利用,而且正在向医疗、激光、高能器材、电子原件等新兴工业领域渗透。故今后延迟焦化工艺的发展趋势,一方面仍要以提高液体产物为目的,同时在另一方面还要尽可能多地生产高质量的焦炭,如低硫焦和针状焦等。

一、提高液收

提高延迟焦化装置经济效益的关键是减少焦炭产率,增加液体产物收率。渣油先经加氢处理再进行焦化,可以大大提高液收及改善产品质量。但是渣油加氢的投资及操作费用太高,甚至在渣油加氢后作催化裂化原料时,投资也很难回收。因此提高延迟焦化过程的液收,主要应采取非加氢的手段。美国大陆石油公司认为增加液收要优化四个因素:降低循环比、压力,提高温度和渣油原料减压深拔。该公司已可使延迟焦化的液体收率达到灵活焦化和流化焦化的水平。操作经验证明,在现有装置上,通过优化操作条件是可以提高液体收率的,主要有以下一些途径:

1. 轻油循环

(1) 延迟焦化提高液收:排出分馏塔中沸点最高的馏分,用侧线稀释原料以防止炉子结焦。沸点最高的馏分生焦较多,不同沸点范围的焦化瓦斯油焦化时的生焦量见表2-1。

表 2-1 不同馏分的生焦量

馏分范围 ℃	馏分产率 (对全馏分) A	该馏分生焦量, % B	生焦量, % (对全馏分) A × B	生焦量, % (对全部焦)
287 ~ 343	0.103	1.3	0.13	0.8
343 ~ 399	0.221	4.5	0.99	6.3
399 ~ 454	0.335	12.8	4.28	27.5
454℃以上	0.327	31.3	10.2	65.4
合计		—	15.60	100.0

对于Bachaquero 538℃⁺减压渣油,其°API=4.3,康氏残炭23.5%, K=11.5, 硫3.5%。当焦炭塔压力为 1.4×10^5 帕,焦炭塔塔顶温度446℃时,用两种循环油在同样循环比下操作:

普通循环:重循环油20体积/新鲜原料100体积

馏分油循环:266~343℃馏分油20体积/新鲜原料100体积

所得结果见表2-2。

表 2-2 不同循环油的产物产率, % (质)

产 物	普通循环	馏分油循环	产 物	普通循环	馏分油循环
H ₂ S	1.00	1.00	总C ₄	1.71	1.54
H ₂	0.09	0.09	液体 (C ₅ *)	55.99	58.84
CH ₄	3.65	3.53	焦 炭	34.66	32.53
总C ₂	1.32	1.16	生焦挥发分	9.8	9.4
总C ₃	1.58	1.32			

(2) 延迟焦化中减少焦炭产率: 将馏分油加到重循环油中, 循环油通常为焦化重瓦斯油, 其沸点范围在399~510℃, 有时也有少量399℃以下馏分。劣质原料油要求采用较高的循环比(0.3~0.7)以防止炉管结焦, 优质原料油则只要求0.1~0.3的循环比, 如前所述高循环比是不希望的。对于一种相对密度为1.0366, 残炭20%, $K=11.5$, 硫4.0%的渣油, 在压力为 2.1×10^5 帕, 温度为445℃下焦化, 在普通循环时, 每100份新鲜原料有35份399℃以上重瓦斯油, 在轻馏分油循环时, 有10份重瓦斯油及25份266~343℃轻馏分油。所得结果见表2-3。

表 2-3 产物产率与不同循环油的关系

产物产率, % (质)	普通循环油	轻馏分油循环	产物产率, % (质)	普通循环油	轻馏分油循环
H ₂ S	1.16	1.16	C ₅ -168℃	12.49	11.17
H ₂	0.08	0.08	168~266℃	15.44	14.36
C ₁	3.52	3.39	266~343℃	12.89	11.93
C ₂	1.52	1.36	343℃以上	14.58	20.65
C ₃	1.90	1.64	焦 炭	34.50	32.45
C ₄	1.93	1.75			

(3) 焦化分馏塔闪蒸段抽出板: 使轻馏分油循环至加热炉以降低焦炭产率和增加液收。大陆石油公司特别研制了一种分馏塔闪蒸段的抽出板, 该塔板可以抽出重瓦斯油, 使其不和新鲜原料接触, 避免它在焦化过程中循环。

2. 渣油深拔

(1) 增加馏分油产率的重油分馏系统: 在减压塔中汽提焦化冷凝吸收液以产生汽提后的焦化原料油。

在延迟焦化中, 焦炭塔的热油汽进入分馏塔后被焦化原料油急冷, 一些焦化产物被原料油冷凝及吸收。把这种原料油送到一个减压塔闪蒸, 在闪蒸塔残压为0.5~10毫米汞柱(66.65~1333帕), 压降为2~5毫米汞柱(266.6~666.5帕)的条件下, 可回收一部分瓦斯油作催化裂化原料油及炉用油或柴油。在 500×10^4 吨/年的炼厂中, 采用这种方法可以使进焦化加工的渣油从 125×10^4 吨/年减至 107.7×10^4 吨/年, 回收的瓦斯油量为 17.3×10^4 吨/年。

(2) 渣油热处理: 将减压渣油先经过减粘裂化, 再通过减压蒸馏, 然后再进延迟焦化。对于Joliet减压渣油(残炭20.5%, 硫3.96%, 579℃以下馏分含量12.8%, 戊烷不溶物22.2%), 用这种方法可以使进焦化加工的减渣量从100%减少为64.8%, 使焦炭产量从39.7%减少为

32.6% (若包括所得馏分油催化裂化的生焦量,则为从40.2%减少为33.2%)。

3. 加入各种添加剂

(1) 重油焦化: 加入自由基抑制剂以提高液收。自由基抑制剂为N-苯基-2-萘胺等, 加入量为0.005~10.0% (最好是0.05~5.0%), 它可以抑制生焦, 增加液收。

(2) 在焦化前加入石灰石以降低焦炭燃烧时的 SO_2 生成量, 适用重油, 特别是油砂沥青, 加入 $CaCO_3$ 粉末, 使Ca与重油中硫含量之比为1:5至1:1 (特别是1:2)。焦化时生成CaS, 在焦炭燃烧时它再转化为 $CaSO_4$, 而不是 SO_2 , 因而可以减少 SO_2 排放量4/5, 加 $CaCO_3$ 粉末的重油在焦化时液收可从75.7%增加至77.9% (质)。此法并有利于从灰分中回收钒和镍。

(3) 重油焦化: 加入碱土金属浆以提高液收。在渣油中加入碱土金属氧化物或氢氧化物的水浆, 然后加热, 焦化可提高液收。对于阿拉伯重质原油的减压渣油 (比重1.0447, 残炭22.5%, 硫4.75%), 在430℃下延迟焦化时的产物产率为: 气体11.8%, 油52.8%, 焦炭³5.4%; 而当加入消石灰3%时, 在同样条件下的相应各焦化产物产率分别为: 9.6%, 60.6%, 29.8%。残留在焦炭中的消石灰, 在焦炭作燃料燃烧时有助于减少 SO_2 排放量。

4. 分馏焦化

如前所述将新鲜原料分为两股以上, 一股直接进入加热炉, 一股送入焦化产物分馏塔, 塔底馏分循环至加热段, 单独加热过的新鲜原料被送到焦化段的顶部, 加热后的分馏塔塔底循环料被送到焦化段的底部。其优点是, 降低循环比, 增加液收, 焦化段顶部和底部的进料可以有不同的焦化深度。

5. 在汽相注冷却剂

对于重油延迟焦化, 在汽相空间注入冷却剂可以增加液收。在450℃以上进行焦化, 在焦炭层上方油汽引出空间注入急冷液, 使油汽引出口处温度较低, 而焦炭层界面处温度较高, 这样可以防止烃类深度裂解, 从而提高液收。小型试验的结果列于表2-4。

表 2-4 小型试验结果

指 标	常 规 方 法	注水使汽相425℃
焦化温度, ℃	490	490
压力, 千帕	101	101
产物产率 % (质)		
气	7	6
液	65	72
焦	28	22

二、生产优质焦

自超高功率电极在冶金工业中得到应用以来, 市场上对优质针状焦的需求量日益增长。延迟焦化不仅是渣油轻质化的有效手段, 而且也是生产优质石油焦的唯一手段。

用针状焦制成的石墨制品, 具有高结晶度、高纯度、高密度、低模量、低烧蚀、低热膨胀系数 (CTE) 等一系列的优点, 已被广泛应用于国防、钢铁和一些特殊民用工业中。尤其是用针状焦制成的超高功率石墨电极, 在炼钢中可明显地提高冶炼效率, 增加钢产量, 节约电耗和原材料消耗, 并改善劳动条件, 减少污染。针状焦的生产技术一直被高度保密, 世界