

“十一五”国家重点图书出版项目

# 延迟焦化工艺与工程

瞿国华 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

中国矿业大学北京 中国矿业大学徐州 中国矿业大学青岛 中国矿业大学银川

# 煤炭焦化工艺与工程

第1卷 第1期



“十一五”国家重点图书出版项目

# 延迟焦化工艺与工程

瞿国华 主编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书论述了当代延迟焦化工艺和工程的理论与实践。内容包括焦化原料与产品、重质油热转化化学、焦化工艺流程与操作参数优化、焦化加热炉、焦炭塔和主分馏塔、焦化水力除焦、装置腐蚀和防腐、装置过程控制和先进过程控制、装置开(停)工操作及安全生产技术、环境保护工程和技术经济分析等,同时,本书对延迟焦化历史和未来发展趋势以及装置的技术进步和节能改造等进行了阐述。

本书内容比较系统、完整,具有较高的理论水平和实际应用价值。可供炼油、石化行业从事生产、科研、设计和管理工作的广大工程技术人员及高等院校有关专业师生阅读参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

延迟焦化工艺与工程/瞿国华主编. —北京:  
中国石化出版社, 2007  
ISBN 978 - 7 - 80229 - 456 - 1

I. 延… II. 瞿… III. 石油炼制 - 延迟焦化 IV. TE624.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 168082 号

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: [press@sinopec.com.cn](mailto:press@sinopec.com.cn)

北京密云红光制版公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 45.5 印张 1149 千字

2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷

定价:218.00 元

# 《延迟焦化工艺与工程》

## 编 委 会

主 编 瞿国华

副主编 黄大智 梁文杰

编 委 (按姓氏笔画排列)

王子康 刘智强 李 锐 李春年

张立新 肖家治 胡德铭 赵 怡

晁可绳 梁龙虎 樊东升

# 《延迟焦化工艺与工程》

## 撰 稿 人

- 第一章 胡德铭 瞿国华
- 第二章 李 锐 王子军 黄大智 梁文杰
- 第三章 梁文杰 丁宗禹
- 第四章 刘志强 王玉章 黄大智
- 第五章 瞿国华 晁可绳 李春年 李和杰 胡德铭  
李 锐 周文平 胡海波 宋连军
- 第六章 肖家治 魏学军 郑战利 晁可绳 梁文杰
- 第七章 顾一天 李出和
- 第八章 樊东升 晁可绳
- 第九章 顾一天 宋洪建 瞿国华
- 第十章 竺建敏 张 斌
- 第十一章 王介华 张连忠 李出和
- 第十二章 林 苹
- 第十三章 文 彬 李春年 胡德铭

# 序


21世纪世界石油资源供应将日趋紧张，从总体上讲，石油是一种紧缺的资源。从原油品质来讲，高含硫量、高密度和高金属含量原油生产的比例将越来越高，原油的品质将不断地重质化、劣质化，非常规石油利用将更加受到重视。这种趋势，我国也不例外。

延迟焦化炼油工艺作为一种重油热加工工艺，在加工重质、劣质原料方面有其独特的优势，同时，焦化工艺还具有技术成熟、适应性强、投资较低、能为乙烯工业提供原料以及提高炼厂柴汽比等一系列的优点，因此，无论是国外还是国内，近年来焦化扩建和新建产能增加很快。为了适应这种发展形势，我国急需有关焦化工艺方面的专著来推动焦化的技术进步和人才培养。

适逢其时，由瞿国华教授级高级工程师主编、国内有关石油炼制专家、教授精心编写的《延迟焦化工艺与工程》一书即将出版，这对于推动我国炼油焦化产业的发展是非常重要的。这是一本专著。

该书以国内外石油焦化技术的理论和实践为基础，系统地介绍了重油热化学加工理论和焦化科学技术的工艺和工程方面的问题，突出了实用性、系统性和先进性，具有较高的学术水平和实际参考价值，是一本关于石油炼制工业焦化技术方面不可多得的好书。相信该书的出版对我国石油焦化科学技术的发展和人才培养将会有很好的促进和推动作用。

中国工程院院士



二〇〇六年十一月

# 前 言

在中国石化出版社大力支持和领导下，由国内有关石油炼制专家、教授编写的《延迟焦化工艺与工程》一书即将出版，这对于推动我国炼油工业重油加工的发展是一件重要的事。

进入新世纪以来，世界石油资源供应日趋紧张，原油品质的重质化和劣质化趋势也越来越明显。延迟焦化作为一种重油热加工工艺，对于加工这一类原油有其独特的优势，它还具有技术成熟、投资较低、能提供乙烯裂解原料以及提高炼厂柴汽比等一系列的优点，因此国内外近年来焦化扩建和新建产能增加很快。目前我国已能自主承担设计、建设大型延迟焦化装置任务。从1995年至2005年期间，我国延迟焦化的加工能力已从13.28Mt/a增长至42.45Mt/a，10年间净增加产能29.17Mt/a。焦化加工能力占原油一次加工能力的比例也从1995年的6.64%增长到2005年的12.94%，10年间增长6.3个百分点。2005年我国延迟焦化加工能力占原油一次加工能力的比例远高于同年世界焦化加工能力占原油一次加工能力的平均比例（5.65%），说明我国原油的加工深度已处于世界先进水平行列。为了适应这种发展形势，我国急需有有关焦化工艺和工程方面的专著来推动焦化的技术进步和人才培养。为此，在本书内容选择方面我们更强调突出理论与实践结合的要求，强调对发展我国炼油焦化工业技术能起到一定的推动作用。在本书章节内容安排方面受到由我的老师、原北京石油学院教授左鹿笙先生翻译W. L. Nelson所著的《石油炼制工程》一书影响比较多（W. L. Nelson: Petroleum Refinery Engineering, McGraw - Hill Book Company, Inc. 1958），该书对于世界炼油工业技术的发展有极为重要的影响。

本书编写过程中，各撰稿人、审稿人和出版社的有关工作人员出于对读者高度负责的精神，勤勤恳恳、精益求精地工作，到2006年底全书六易其稿，个



别章节前后写了七至八稿。由于很多撰稿人担任十分繁忙的现职工作，为了完成写稿任务，大部分稿件他们是在业余时间内完成的，这样本书的编写时间就长了一些。好在我的老师梁文杰教授（中国石油大学）和我在兰州炼油厂工作时的老领导黄大智教授（原石油化工科学研究院常务副院长）给了我极大的帮助，他们不仅完成了一些主要章节的审稿任务，也亲自动手撰写了本书有关内容。

中国工程院院士、中国石油化工股份有限公司原总裁王基铭教授为本书写了序言，对于本书的顺利出版起到了很大的促进和鼓励作用。我还要由衷地感谢中国石化上海石化股份公司、中国石化石油化工科学研究院、中国石化工程建设公司、中国石化洛阳石化工程公司、中国石油大学、中国石油锦州石化公司和中国石化出版社等单位对于本书的编写和出版工作所给予的极大支持和帮助。

国内外有关延迟焦化的书籍很少，能参考到的文献资料，尤其是工业方面的资料也不多，加上编写时间跨度较长，编写任务重，同时受到我们业务水平的限制，本书肯定存在许多不足和错误的地方，请读者多加批评指正。

瞿国华

二〇〇七年九月

# 目 录

第一章 绪论	1
第一节 概况	3
第二节 延迟焦化工艺的发展历程	12
第三节 延迟焦化工艺在炼油厂中的地位和作用	26
第四节 延迟焦化工艺主要技术进展及发展前景	39
参考文献	47
第二章 延迟焦化原料	50
第一节 延迟焦化原料的来源和种类	50
第二节 焦化原料油的主要物理性质	65
第三节 焦化原料油的化学组成和结构	76
第四节 重质油的胶体结构	116
参考文献	127
第三章 重质油热转化化学	135
第一节 烃类和非烃类的热转化基本原理	135
第二节 重质油热转化反应原理	142
第三节 重质油热转化体系中的相分离及初始生焦历程	150
第四节 石油焦的生成机理	153
第五节 重质油的热转化反应动力学	173
参考文献	183
第四章 延迟焦化产品及其应用	188
第一节 延迟焦化产品的特性	188
第二节 延迟焦化气体	198
第三节 延迟焦化液体产品	202
第四节 延迟焦化石油焦	222
参考文献	249
第五章 延迟焦化工艺流程和操作参数	255
第一节 延迟焦化工艺流程	255
第二节 延迟焦化工艺	264
第三节 延迟焦化基本参数和工艺参数优化	296
第四节 延迟焦化技术的发展	326
第五节 石油焦(针状石油焦)煅烧和针状焦生产	351
第六节 其他焦化工艺	372
参考文献	386
第六章 焦化加热炉	392
第一节 概述	392

第二节	焦化加热炉管内反应、传热及燃烧理论	392
第三节	焦化加热炉炉管结焦原理及长周期运行措施	415
第四节	焦化加热炉的工程设计	426
第五节	焦化加热炉技术进展和改造	443
	参考文献	448
<b>第七章</b>	<b>焦炭塔和焦化分馏塔</b>	<b>450</b>
第一节	焦炭塔	450
第二节	焦化主分馏塔	474
	参考文献	480
<b>第八章</b>	<b>水力除焦</b>	<b>482</b>
第一节	水力除焦技术发展概况	482
第二节	高压水射流的理论基础	482
第三节	水力除焦的方法和机械设备	497
第四节	水力除焦系统的操作	514
	参考文献	519
<b>第九章</b>	<b>延迟焦化装置腐蚀和防腐</b>	<b>520</b>
第一节	延迟焦化装置腐蚀形态和部位	520
第二节	腐蚀原因和影响因素	524
第三节	焦化装置防腐措施	535
	参考文献	543
<b>第十章</b>	<b>延迟焦化装置过程控制和先进过程控制</b>	<b>545</b>
第一节	过程控制发展过程	545
第二节	延迟焦化装置的常规控制	561
第三节	延迟焦化装置先进过程控制技术	565
第四节	延迟焦化装置软测量技术	569
第五节	延迟焦化装置先进过程控制应用案例	577
	参考文献	582
<b>第十一章</b>	<b>延迟焦化装置开停工操作及安全生产技术</b>	<b>584</b>
第一节	延迟焦化装置安全生产技术特点	584
第二节	延迟焦化装置开停工	587
第三节	延迟焦化装置不正常情况处理	593
第四节	延迟焦化装置安全、环保及消防技术规程	603
第五节	延迟焦化装置专用操作法概述	604
第六节	国内外焦化事故案例分析	614
第七节	延迟焦化装置安全隐患分析及消除	622
<b>第十二章</b>	<b>延迟焦化环境保护工程</b>	<b>627</b>
第一节	延迟焦化环境保护工程重要性和三废处理流程	627
第二节	延迟焦化装置主要污染物来源、分布及性质	631
第三节	延迟焦化装置污染防治	638
第四节	国内外焦化装置环保技术的发展方向和趋势	645

第五节 HSE 管理 .....	649
参考文献 .....	667
第十三章 技术经济分析 .....	668
第一节 延迟焦化工艺的技术经济 .....	668
第二节 渣油轻质化工艺的技术经济分析 .....	680
参考文献 .....	711
附录 .....	712

# CONTENTS

## **Chapter 1 Introduction**

- Section 1 Overview
- Section 2 Development History of Delayed Coking Process
- Section 3 Status and Function of Delayed Coking Process in Refinery
- Section 4 Main Technology Development and Prospect of Delayed Coking Process
- References

## **Chapter 2 Delayed Coking Feedstock**

- Section 1 Sources and Category of Delayed Coking Feedstock
- Section 2 Main Physical Properties of Delayed Coking Feedstock
- Section 3 Chemical Composition and Structure of Delayed Coking Feedstock
- Section 4 Colloidal Structure of Heavy Oil
- References

## **Chapter 3 Thermal Conversion Chemistry of Heavy Oil**

- Section 1 Basic Thermal Conversion Chemistry of Hydrocarbon and Non – hydrocarbon
- Section 2 Thermal Conversion Chemistry of Heavy Oil
- Section 3 Phase Separation and Initial Coke Formation in Heavy Oil Thermal Conversion System
- Section 4 Mechanism of Petroleum Coke Formation
- Section 5 Reaction Kinetics of Heavy Oil Thermal Conversion
- References

## **Chapter 4 Products of Delayed Coking**

- Section 1 Characteristics of Delayed Coking Products
- Section 2 Gas Products of Delayed Coking
- Section 3 Liquid Products of Delayed Coking
- Section 4 Petroleum Coke of Delayed Coking
- References

## **Chapter 5 Process Flowsheet and Operating Parameters of Delayed Coking**

- Section 1 Delayed Coking Process Flowsheet
- Section 2 Delayed Coking Process
- Section 3 Operation Parameters of Delayed Coking Process
- Section 4 Technology Development of Delayed Coking Process
- Section 5 Calcination of Petroleum Coke (Needle Coke) and Production of Needle Coke
- Section 6 Other Coking Processes
- References

## **Chapter 6 Coking Furnace**

Section 1 Overview

Section 2 Reaction in Coking Furnace Tube, Heat Transfer and Combustion Theory

Section 3 Fouling in Coking Furnace Tube and Long Term Running Measures

Section 4 Engineering Design of Coking Furnace

Section 5 Technology Innovation and Revamp of Coking Furnace

References

## **Chapter 7 Coking Drum and Fractionator**

Section 1 Coking Drum

Section 2 Main Fractionator of Coking Unit

References

## **Chapter 8 Hydraulic Decoking**

Section 1 Development of Hydraulic Decoking Technology

Section 2 Theory Basis of High Pressure Water Jet

Section 3 Method and Mechanical Devices of Hydraulic Decoking

Section 4 Operation of Hydraulic Decoking System

References

## **Chapter 9 Corrosion and Anti – corrosion of Delayed Coking Unit**

Section 1 Corrosion Forms and Positions Occurred in Delayed Coking Unit

Section 2 Causes and Influencing Factors of Corrosion

Section 3 Anti – corrosion Measures of Delayed Coking Unit

References

## **Chapter 10 Process Control and Advanced Process Control of Delayed Coking Unit**

Section 1 Overview of Process Control

Section 2 General Control of Delayed Coking Unit

Section 3 Advanced Process Control Technologies of Delayed Coking Unit

Section 4 Soft Measurement Technologies of Delayed Coking Unit

Section 5 Advanced Process Control Application Cases of Delayed Coking Unit

References

## **Chapter 11 Start – up and Shutdown Operation and Safety Production Technologies of Delayed Coking Unit**

Section 1 Safety Production Technology Characteristics of Delayed Coking Unit

Section 2 Start – up and Shutdown of Delayed Coking Unit

Section 3 Emergency Treatment Procedures of Delayed Coking Unit

Section 4 Safety, Environment and Fire Protection Regulations of Delayed Coking Unit

Section 5 Special Operation Methods of Delayed Coking Unit

Section 6 Case Analyses of Coking Accidents (Domestic and Overseas)

Section 7 Analysis and Removal of Hidden Hazard of Delayed Coking Unit

References

## **Chapter 12 Environment Protection Engineering of Delayed Coking**

Section 1 Importance of Environment Protection Engineering of Delayed Coking and Wastes Treatment Flowsheet

Section 2 Sources, Distributions and Properties of Main Pollutants from Delayed Coking Unit

Section 3 Pollution Prevention and Treatment of Delayed Coking Unit

Section 4 Development Tendency of Environment Protection Technology of Delayed Coking Units

Section 5 HSE Management

References

## **Chapter 13 Technology Economics Analyses**

Section 1 Technology Economics of Delayed Coking Process

Section 2 Technology Economics Analyses of Residua Upgrading Process

References

## **Appendix**

# 第一章 绪 论

石油焦化(Petroleum Coking)加工过程是重质油热转化过程之一,也是一种石油炼制主要加工过程。该过程是以贫氢的重质油(如减压渣油、裂化渣油等)为原料,在高温和长反应时间条件下,进行深度热裂化和缩合反应的热加工过程,原料转化为气体、石脑油、汽油、柴油、重质馏分油和石油焦。石油焦化与常规热裂化过程的主要区别是原料转化深度不同,石油焦化过程的原料几乎可以全部转化,且生成大量的石油焦。现代石油焦化过程包括延迟焦化、接触焦化、流化焦化和灵活焦化等工艺过程,但目前炼油厂主要应用的有延迟焦化、流化焦化和灵活焦化等工艺过程<sup>[1~5]</sup>。

自20世纪初至今,世界上各国家采用的石油焦化过程主要有五种类型:①釜式焦化;②平炉焦化;③延迟焦化;④接触焦化;⑤流化焦化和灵活焦化。

世界上最早出现的是釜式焦化,其后是平炉焦化。随着管式热裂化发展,1930年出现了第一套延迟焦化装置。1949年试验成功了移动床接触焦化,1953年至1954年试验成功了流化焦化和灵活焦化,流化(灵活)焦化过程的出现,使得石油焦化工艺由固定床反应变化为流化床反应,操作得以连续化<sup>[1]</sup>。

在这五种主要石油焦化过程中,以延迟焦化工艺发展最快,应用最广泛。

延迟焦化(Delayed Coking)过程是石油焦化中的一种主要加工过程。该过程采用加热炉将原料加热到反应温度,并在高流速、短停留时间的条件下,使原料基本不发生或只发生少量裂化反应就迅速离开加热炉而进入其后绝热的焦炭塔内,借助于自身的热量,原料在“延迟”状态下进行裂化和生焦缩合反应,顾名思义称之为“延迟焦化”过程<sup>[1,2,5~8]</sup>。

包括延迟焦化和减黏裂化工艺在内的重质油热转化过程,是在没有催化剂的存在条件下,单纯靠加热提高温度促使重质油转化的加工过程。重质油的热反应主要是裂解和缩合反应,遵循自由基链式反应原理,其特点是液相反应。延迟焦化的转化深度很深,采用较高温及较长的反应时间,其原料几乎完全转化,且生成大量的焦炭<sup>[9]</sup>。

延迟焦化过程是炼油厂采用热裂化工艺改质和转化渣油(如常压渣油、减压渣油等)为气体、液体产品和浓缩碳物质的固体石油焦炭的工艺过程。根据炼油厂的原料性质和产品要求,通过改变操作条件可调节产品产率,如:多产汽油、柴油、多产裂化原料的蜡油(CGO)或多产焦炭。因此,延迟焦化过程已成为炼油厂提高轻质油收率和生产石油焦的主要加工工艺<sup>[2,5~8]</sup>。

延迟焦化工艺过程目前已能处理约60种原料,包括直馏渣油、减黏后渣油、加氢裂化后渣油、裂解焦油和循环油、油砂、沥青、脱沥青焦油、澄清油、溶剂精制后的煤以及煤的衍生物、催化裂化油浆、炼油厂污水和污泥等。处理的原料性质范围广,一般康氏残炭为3.8%~45%,API度为2~20<sup>[10~12]</sup>。

延迟焦化工艺过程的产品有气体、汽油、柴油、蜡油和焦炭。该过程所产生的气体是炼厂气的主要来源之一,可用于燃料气,也可用作制氢原料;焦化石脑油经加氢处理后可作为催化重整过程的原料,也是良好的乙烯裂解原料;延迟焦化过程所产生的汽油和柴油很不稳定,其中烯烃、硫、氮含量都比较高,必须进一步进行精制后方可作为产品;焦化蜡油一般作为催化裂化、热裂化或加氢裂化的原料,也可作为调合燃料。固体石油焦炭按其物理结构一般分为弹丸焦(Shot



Coke)、海绵焦(Sponge Coke)和针状焦(Needle Coke)。针状焦作为一种特殊焦炭，由特定的芳烃原料生产。海绵焦和弹丸焦为普通焦炭<sup>[13]</sup>。石油焦炭一般用作燃料，并在炼铝、冶金、原子能和宇宙科学等方面得到广泛应用，石油焦炭经气化后可生产合成气、蒸汽和电力，合成气可用于制氢和石油化工原料，蒸汽和电力可供炼油厂自用或外输蒸汽及电力管网<sup>[8]</sup>。

延迟焦化过程是现代化炼油厂中仅有的一种间歇-连续的加工工艺。原料连续流经加热炉，为缩短原料在其中的停留时间，避免炉管结焦，而将结焦过程延迟到焦炭塔中进行。原料在焦炭塔中停留时间较长，此过程是间歇操作。一般延迟焦化装置中至少有两个焦炭塔，待一个焦炭塔处于在线充焦时，则另一个焦炭塔进行蒸汽吹扫、冷却、除焦、升压和暖塔操作，此过程是间歇操作。焦炭塔顶的油气又连续进入焦化分馏塔<sup>[6,7]</sup>。因此，整个延迟焦化装置仍具有连续操作的特点。

典型的延迟焦化装置由焦化部分、分馏部分、放空部分和焦炭处理设施组成<sup>[13]</sup>。

图 1-0-1 表示延迟焦化工艺过程与炼油厂其他工艺过程的组合。

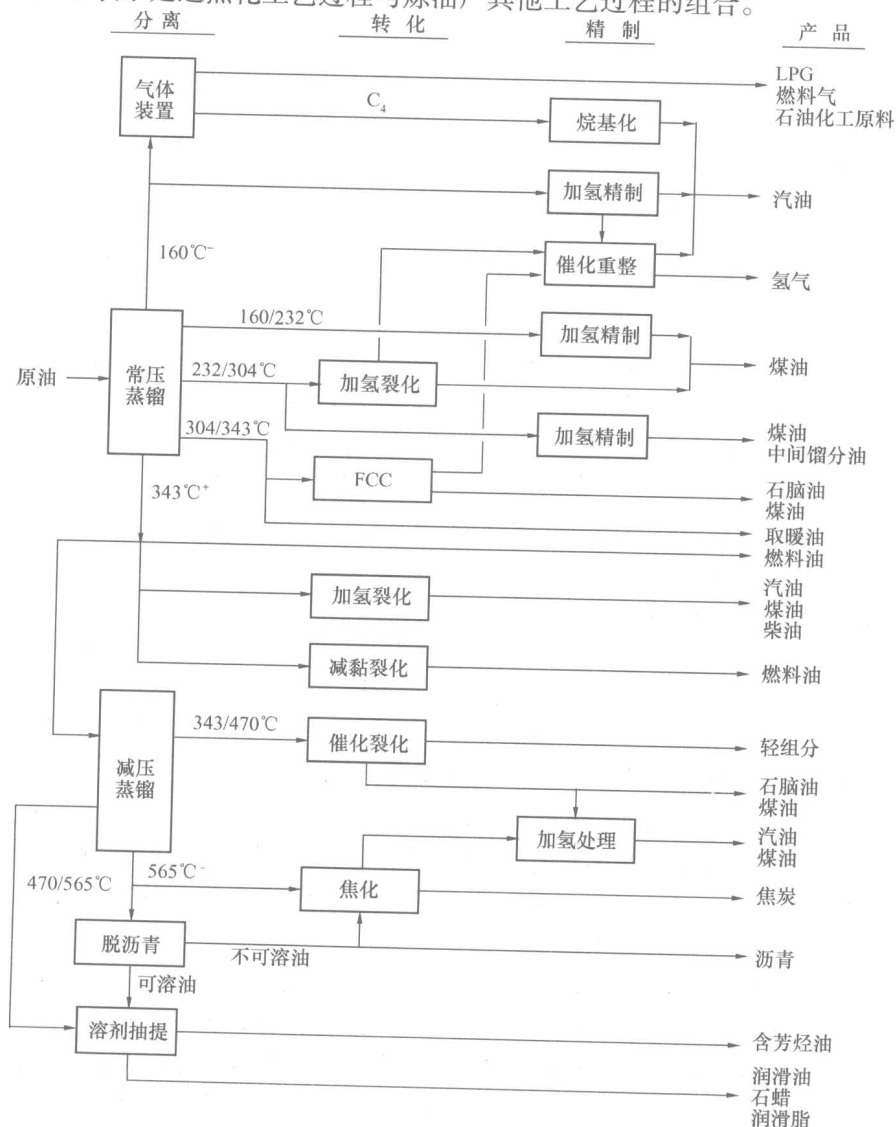


图 1-0-1 延迟焦化工艺过程与炼油厂其他工艺过程的组合<sup>[14]</sup>