

石油炼制译文集(1)

延迟焦化

中国工业出版社

石油炼制译文集(1)

延 迟 焦 化

中国工业出版社

本书是从国外已发表的有关延迟焦化方面的文章中选择了十八篇。书内包括延迟焦化过程的发展概况和作用、工艺过程及设备、装置的操作及过程的控制、水力除焦、焦炭贮运以及污水处理等。着重叙述了延迟焦化过程的技术关键问题。

本书可供炼油技术人员参考，特别适合从事延迟焦化的生产、设计及研究人员参考，同时也可供石油院校有关专业师生参考。

* * *

本书由郭志雄、叶杏元二位同志对全书进行了校订及统一工作。

石油炼制译文集（1） 延 迟 焦 化

*

石油工业部石油科学技术情报研究所图书编辑室编辑（北京北郊六铺炕）

中国工业出版社出版（北京住棚阁路西10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张8·插页2·字数191,000

1965年5月北京第一版·1965年5月北京第一次印刷

印数0001—1100·定价(科五)1.10元

*

统一书号：15165·3212(石油-183)

译 者 的 話

世界炼油工业燃料油加工有二种发展方向,一种是多产汽油,尽量少产重质燃料油,例如美国和加拿大;另一种为多产重质燃料油,例如苏联、日本、英国、法国、西德、意大利等。前者重质燃料油占原油总加工量的 11—16%, 后者则达 25—45%。因此,炼厂装置的組成就不一样。在美国为了給催化裂化装置提供大量的原料,就广泛的采用了焦化、减粘、丙烷脱瀝青、减压閃蒸等过程来加工残渣油,其中尤以焦化发展也是較快的。

目前在世界各炼油国家中采用的焦化方法有五种类型:

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。

最早出現的是比較落后的釜式焦化。其后在 1930 年出現了平炉焦化。随着管式热裂化的发展,1930 年在美国印第安那州怀廷炼厂出現了第一个延迟焦化装置。操作是半連續的,用鋼絲繩除焦。其后在 1938 年美国壳牌石油公司发明了水力除焦,这就大大的促进了延迟焦化的很快发展。移动床接触焦化是在 1949 年試驗成功的,随后又在 1953—1954 年試驗成功了流化焦化。这二种过程的出現使得焦化过程得以連續化。

目前世界上发展較快較多、应用較为普遍的首推延迟焦化装置,而接触焦化发展較少。流化焦化从 1954 年出現以来发展是很快的,到 1957 年在几年內即建成了八套,而且規模都很大,最大的年处理量达 220 万吨,流化焦化約占焦化总能力的 1/5。但到 1957 年以后流化焦化即不再繼續发展了,相反的,在美国个别炼

IV

厂的流化焦化装置反而停止生产。今后只有少数资本主义国家有建设计划。

延迟焦化虽已发展了30余年，至今还在不断地发展中，不但没有减少，相反处理能力却不断增加。到1961年底美国共有近40套延迟焦化在生产，处理能力达56800米³/天，比1960年增加8%。从1961—1962年二年間在美国和其它资本主义国家新建和扩建的延迟焦化装置达16套，最大的一套处理能力达4450米³/天。

延迟焦化所以发展的原因主要是：技术简单；工业技术上已相当成熟；操作简单；灵活性大，可以根据市场需要改为减粘操作生产燃料油，也可以生产质量优良的焦炭和优质的催化裂化原料；可以处理较轻的原料，也可以处理残炭极高的原料（残炭25%的原料及残炭高达50%以上的地瀝青）；开工率很高；可达95%以上，一般可連續运转6个月，最高可达一年。

延迟焦化的技术成就主要是由于工艺上的成就和除焦技术的改进。

延迟焦化主要在美国发展较为普遍，在美国延迟焦化过程有以下几种类型：

1. 路瑪斯延迟焦化；
2. 凱洛格延迟焦化；
3. UOP 低压焦化；
4. 勃郎諾克斯脫炭过程（低压焦化）；
5. 福斯特-惠勒低压焦化；
6. 加利福尼亚州联合油公司延迟焦化。

过程大同小异，流程、设备、操作条件略有不同，而各有其特点。

在采用延迟焦化装置的国家中，以美国发展的时间最长。目前各国已发表的有关文章甚多，据我們不完整的统计約有200篇左右。本书选譯的18篇文章内容都比較丰富。

为了便于讀者閱讀和保持文章的系統性及完整性,在翻譯时,采用了譯文汇编的形式。同时,考虑到不同讀者的需要,在选题上尽量全面,但重点仍放在延迟焦化技术本身,例如延迟焦化的工艺、水力除焦、焦炭的儲运、水的处理、設備和装置的操作等方面的文章較多些。

为了讀者使用方便,将原文中的英制单位全部換算为公制。长度单位 1 吋按 25 毫米換算(未按 25.4 毫米,并采用四舍五入法)。美国文献中有关长吨、短吨和公吨,有的文章专门注明,有的虽未注明,但实际上是短吨,这些文章均換算为公吨。

由于各方面的原因,譯文中难免存在着缺点和錯誤,請讀者提出指正。

目 录

譯者的話	
延迟焦化——已有 25 年历史的现代化工艺过程	
J.E. 卡斯奇等.....	(1)
渣油的焦化	
S.W. 馬廷等.....	(6)
焦化解决了重燃料油的問題	
A.L. 福斯特.....	(47)
380吨/天新延迟焦化装置	
O.A. 富奇斯.....	(60)
处理高殘炭原料的延迟焦化装置	
D.B. 麦耶.....	(72)
延迟焦化技术的新发展	
V. 梅克勒.....	(79)
用延迟焦化方法加工重质渣油的經驗	
З.И. 修尼叶夫.....	(109)
路瑪斯型延迟焦化过程	
查理斯	(150)
三年的操作經驗証明低压焦化成功	
C.E. 基布桑.....	(153)
NCRA 的延迟焦化装置	
J.W. 瓦尔德等.....	(159)
加工高硫原料的延迟焦化装置	
G.M. 威尔逊.....	(166)
水力除焦	
A.F. 威耳希.....	(169)
新烏发炼油厂延迟焦化装置的污水調查	

VI

B. A. 米特卡列夫等.....	(177)
延迟焦化装置焦炭塔的使用經驗	
N. A. 威伊耳等.....	(187)
关于延迟焦化若干技術問題的討論	
.....	(218)
关于延迟焦化若干技術問題的討論	
.....	(223)
重质渣油的延迟焦化	
A. Ф. 克拉修科夫等.....	(226)
如何控制延迟焦化装置	
J. T. 替德.....	(244)

延迟焦化——已有 25 年历史的 現代化工艺过程

J. E. 卡斯奇等

正好在 25 年以前——1930 年 8 月，第一个工业化延迟焦化装置在印第安那美孚油公司的怀廷炼厂开始操作。而至今天，延迟焦化已是一个非常好的焦化方法。

本文将回顧延迟焦化过程的开始和发展，并叙述新近在美国石油公司約克頓炼厂建成的 1590 米³/日延迟焦化装置。

过程的发展

在延迟焦化过程中，重渣油用泵送經管式炉后，进入一个絕热的焦炭塔。进塔的温度足以使渣油借自身所含的热量，进行全部破坏蒸餾，而残留于塔中的只有焦炭，并逐渐将塔充满。

为使过程連續操作，需用几个焦炭塔周期地充焦和除焦。“延迟”焦化这一名字，是由这一事实得来的，即渣油在炉管中得到进行全部破坏蒸餾的足够热量，但其变成焦炭的过程不是在炉管中而是延迟到进入焦炭塔后再进行。

为了滿足需要才开始考虑这一过程的。由于传统沿用的釜式焦化过程劳动力消耗多，燃料用量大，維修費用高，所以印第安那美孚油公司的技术人员立意将其淘汰。在将許多提出的意見加以选择后，决定发展延迟焦化过程。

没有試驗装置 延迟焦化过程的发展与一般不同，它沒有經過小型試驗，甚至也沒有中型試驗装置。計算表明，渣油加热到 491°C 左右后送入已預热的大焦炭塔中可以进行破坏蒸餾，而焦炭留于塔內。需要解决的主要問題是能否在工业規模管式炉中得到这一温度而不在炉管中結过多的焦。所得焦炭的比重和其他性质，

已經加以确定。

因此立即在一个只有一个焦炭塔的装置中开始工作。这一装置的设计能量为 $3.2 \text{ 米}^3/\text{时}$ 。装置的設備大部分是旧的, 冷凝器、产品貯罐、焦炭塔和整个炉体等都是由一个当时已經不用的柏頓裂化装置供給的。

装置运转一、二次的结果, 表明可以生产合意的焦炭; 炉管可以保持几天不結焦。为了証明可以长時間运转而炉管也不会結太多的焦, 沒有再經焦炭塔, 将渣油加热至所需温度后即很快使其冷却。

对焦炭塔的除焦方法, 曾給予了很大的注意, 甚至用炸药做过試驗。最后选定的方法是在充焦前先将鋼絲繩繞在塔中, 然后在除焦时将鋼絲繩用絞車拉出, 焦层即被拉成碎块。

第一个装置 第一个工业性延迟焦化装置首先建立于怀廷炼厂。设计能量为日处理 382 米^3 , (美国中部原油蒸出 80% 后的渣油)。这一装置在 1930 年 8 月 15 日开始操作。除了除焦方法較差外, 装置运转得极好。

由于鋼絲繩太細, 絞車拉力太小和鋼絲繩的繞法不对, 因此整个冬季都在解决这些困难。但此后这一装置即成为一个操作可靠的炼油装置。

延迟焦化过程在最初发展較慢, 一度曾受到发明公司的限制, 后来才逐步的为其他炼厂所采用。

工业上的二个发展加速了延迟焦化过程的推广 催化裂化的发展使柴油的价值变高; 铁路机車的柴油机化, 促使炼制者寻找渣油燃料的新出路。到 1956 年 1 月, 在美国已建立了 20 个装置, 其总能量为 $47700 \text{ 米}^3/\text{日}$ 。

第一个延迟焦化装置至今仍在使用的, 由于其規模太小, 所以获利不多。新建的一些装置与它不同的, 主要在于采用了水力除焦方法。

約克頓延迟焦化装置

美国石油公司承包給路瑪斯公司的約克頓延迟焦化装置，是延迟焦化过程在技术上的一个特殊的例子。

原料 从經濟上評价，焦化最重的减压渣油，其利潤最大。約克頓城焦化装置的情况正是如此。这一焦化装置設計是处理最重的减压渣油，这种重油是其他延迟焦化装置所未处理过的。該装置的进料是軟化点（环球法）为 59°C ，針入度 (25°C) 为 30、粘度 (98°C 时賽氏粘度) 为 6000 秒、比重为 1.0283、康氏残炭为 25% (重) 的瀝青。

装置原料含硫 3.1%，含鈳 0.11%。一般延迟焦化装置进料中康氏残炭的最高含量大約为 15%，所处理的最重原料是軟化点为 24°C 的减压渣油。

产品 装置內有分餾及吸收設備。所得产品及其处置如下：

干气——作为燃料；

丙烷及丁烷——去催化裂化装置回收和处理；

輕汽油——去精制装置；

重汽油——去加氢精制及重整装置；

輕柴油——去催化裂化，或去加氢精制加工作为灯油或柴油机燃料；

重柴油——去催化裂化装置；

試驗装置的产品

表 1

		体积, %	重量, %	比 重
C_3 以下气体		—	7.9	—
C_4		3.8	2.2	—
$\text{C}_5-204^{\circ}\text{C}$	A. S. T. M.	23.9	17.9	0.7370
$204-343^{\circ}\text{C}$	A. S. T. M.	23.0	19.4	0.8597
$343-510^{\circ}\text{C}$	A. S. T. M.	18.6	17.0	0.9279
循环油		15.0	14.3	0.9659
焦炭		—	35.6	—

焦炭——作为锅炉燃料出售。

表 1 所示的为预期得到的产率，是在试验装置上按 15% 循环操作时所得的物料平衡。焦化原料是针入度为 80，康氏残炭为 21%，比重为 1.0165 的减压渣油。

设备及流程 图 1 为装置的简化流程。流程中主要包括一个加热炉，四个焦炭塔，一个分馏塔。分馏塔能同时接受几种进料和生产几种产品，因而称为联合分馏塔。另外装置中还有将气体和汽油分成几个组份的设备（未表示在流程图中）。

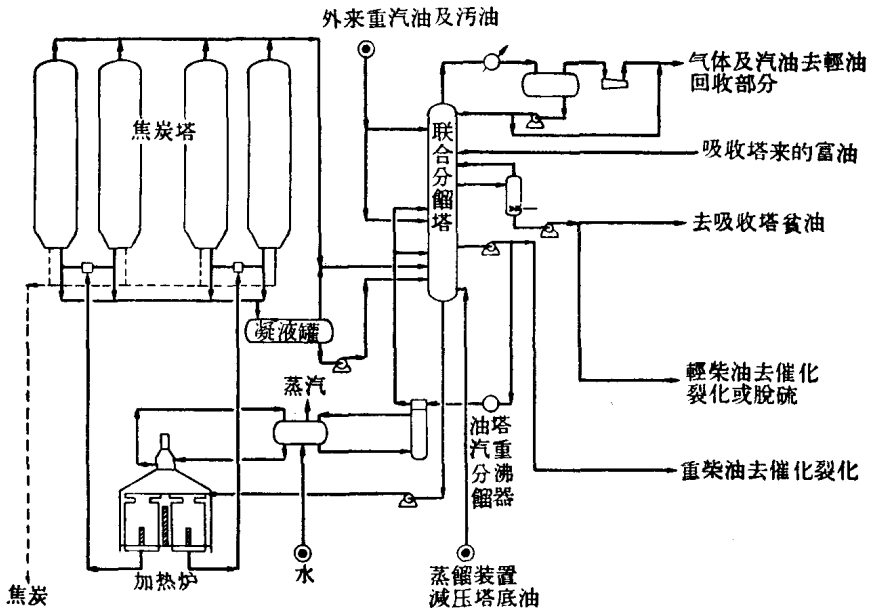


图 1 约克顿城焦化装置——设计处理最重的减压渣油，这种原料为其他延迟焦化装置所未处理过的

原设计的新鲜进料量为 1300 米³/日，进料将与 15% 循环油（焦化重柴油，其实沸点大于 450°C）相混。

为了操作上的灵活性，设计考虑可以处理较轻的减压渣油原料，此时处理量约为 1590 米³/日。循环油流率可高至 40%，加

热炉进料量可在 1110—2070 米³/日之間变动。

温度为 260°C 的新鲜原料在靠近联合分馏塔的底部进入，与塔底油相混。混合物进入一完全用气体燃料的加热炉。加热炉的热负荷为 14,600,000 仟卡/时。

在设计加热炉时，对热分布给予了特别的注意。这对于避免炉管结焦具有根本意义。加热炉出料约在 493°C 分二路平行进入四个焦炭塔中的二个。焦炭塔中的表压为 1.8 大气压。

焦炭塔操作周期 每个焦炭塔操作 24 小时，然后停止操作 24 小时，而在此时间内用蒸汽和水冷却，用高压水除焦以及预热。

由焦炭塔出来的油气在正常操作时直接进入联合分馏塔，但当预热时，同时也用分离罐。由分离罐出来的冷凝液，也进入分馏塔中。此外，任何外部进料，也可自适当位置引入塔内。

分馏塔的侧线为重柴油和轻柴油，后者经过直接蒸汽汽提。塔顶出去的为汽油及气体，经冷却后部分液体作为回流，其余的液体和气体送至吸收塔，汽油脱吸塔、脱丁烷塔及汽油分馏塔(用以生产轻汽油和重汽油)，这些设备在流程图上未表示出来。

联合分馏塔的热量借重柴油循环回流取出，循环回馏作为汽油分馏塔的热源，同时产生蒸汽。

結 論

25 年对石油炼制过程来说，是一个漫长的时期，但延迟焦化过程至今仍是一个充满活力的过程。在下一个 25 年开始时，已有不少新建延迟焦化的计划宣布，而且过程将扩展应用到新的原料——犹他州的硬瀝青上去。

(徐承恩译自美国“油气”杂志，1956年1月2日 郭志雄校对)

渣 油 的 焦 化

S.W. 馬 廷 等

一、引 言

将石油渣油轉化为更有价值的馏分油，是当前石油加工的一个大問題。除非是在煤矿大罢工等危机时期，一般渣油的供应，通常是超过需要的。燃料油的平均价格，每桶只有 0.5—0.75 美元，低于比重为 0.9042 的原油；而成品汽油則每桶常值 1.5—2.00 美元，高于买来的原油。因此在第一次世界大战之后，就开始有减少渣油产率的趋向。1920 年，渣油燃料油的产率，总计为原油的 50%；到 1942 年就减至 27%。在 1957 年以前，渣油的产率平均为原油的 16%。这种产率的不断下降，是和美国对产品需

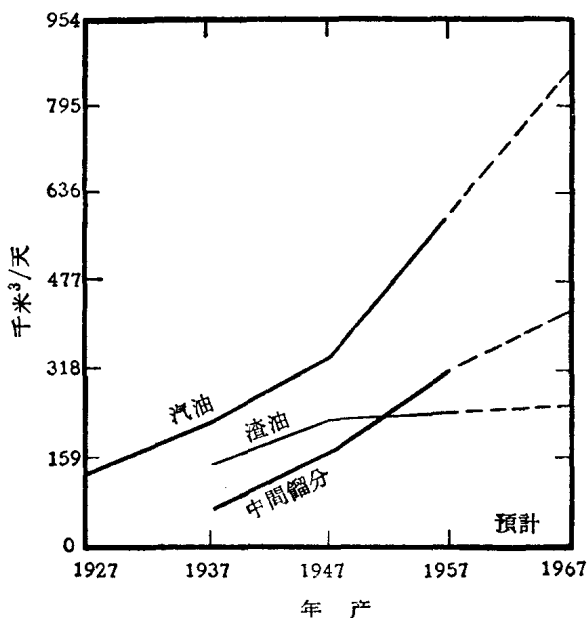


图 1 美国产品需要量

要的傾向相适应的；如图 1 所示，預計到 1960 年，渣油将进一步降低至原油的 12%。

为了降低渣油的产率，在炼厂中可采用各种不同的加工方法，例如减压蒸餾，减粘裂化，丙烷脱瀝青，焦化，瀝青生产，加氢裂化，残油催化裂化，加氢等等。本文将限于对石油渣油焦化中的工艺成就，尤其是延迟焦化，流化焦化和接触焦化，作一回顾；并对其使这种渣油提高一級的效果，作一评价的嘗試。

二、渣油的热加工

仅靠热的作用，使高分子烴类变为其他的物质，叫作热加工。通常热加工主要为热分解，即高分子物质轉化为低分子物质；与此同时，小分子聚合成大分子，以及有若干不同大小的分子进行重新排列。渣油的裂化深度，可以在温度和接触时间的很大幅度內变动，如图 2 所示，并討論如后。

1. 热分解

比重 1.0143 的渣油燃料油，可在高温下分解成含氢的气体及作为顏料的炭黑。油經蒸汽雾化后噴入用耐火砖砌成的炉子中。炉子預先加热到 1093°C 。哈耳^[28]描述了一个发生高度热分解的間歇式中型气体发生装置。尽管有学术上的意义，但裂解深度这样高的操作，在工业上没有得到成功，主要是所得气体与炭黑的产值不能获得利潤。

2. 高温焦化

生产高炉用焦炭的焦炉，多半是用固体或液体高分子量的煤焦油瀝青作原料。威耳逊及威耳斯^[72]描述了这种工厂。卢森道^[57]也总结过欧洲煤焦油瀝青的焦化。对于康氏残炭值为 50% 的液体煤焦油瀝青，焦炉的壁温保持在 1038°C — 1093°C ，周期至少为 18 小时。得到的气体占原料 7%（重量），含有 80% 的氢气和 15% 的甲烷。生成的高温瀝青焦产率約为 70%。其余是高芳烴油类产物。最大最新的高温焦化工业装置之一是西德的魯克西耳工厂。这种高温焦化操作是高度热解的独特的工业应用。瀝青

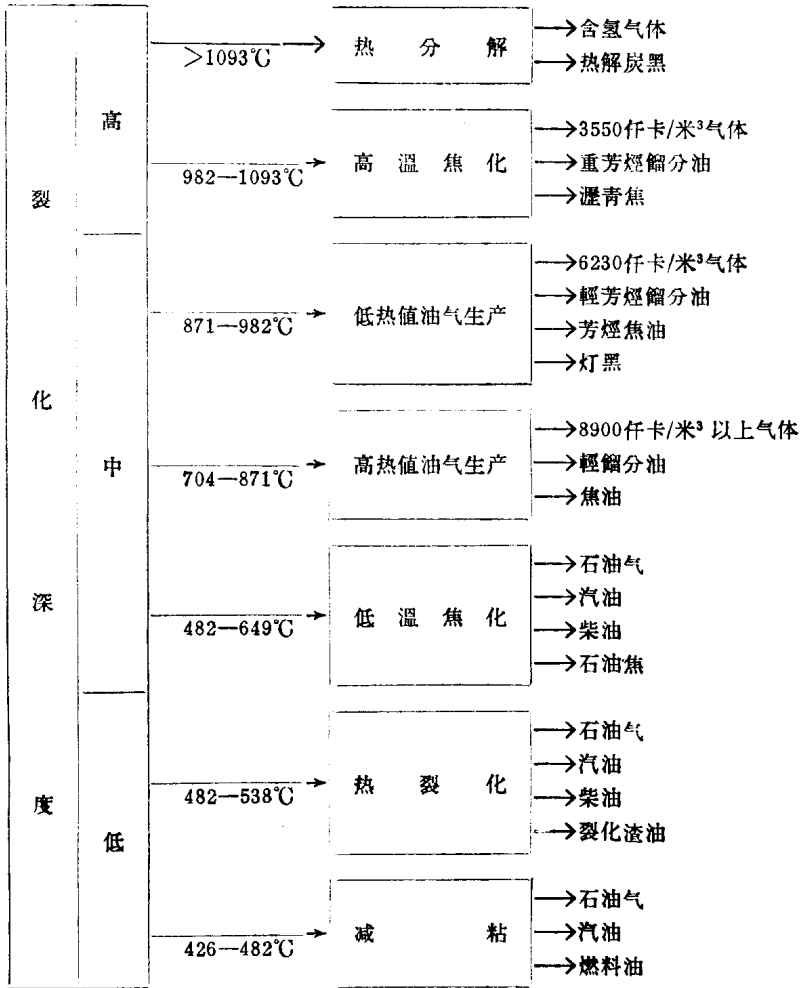


图 2 渣油热加工的裂化深度

焦为其主要的商品，液体及气体则作为副产品。

3. 低热值油气的生产

裂化深度较之热分解和高温焦化低，最大程度生产为城市用石油气，除生产热值为 6230 仟卡/米³的石油气外，还有高芳烃含量的轻质油(苯, 甲苯等)、芳烃焦油以及炭黑。关于太平洋西北

部地区油气制造方面的文章,已由休耳及科尔霍夫^[32]发表过,馬廷^[47]曾考察过这类操作中的液体产品的特性及其時間-温度的裂化关系。当西海岸及太平洋发现天然气后,这种为生产低热值油气的渣油热加工,只是一种具有历史意义的事了。

4. 高热值油气生产

自天然气代替人造气以后,为了弥补城市煤气系統在冬天正常負荷及高峰負荷之差額,需要生产高热值的油气。由渣油生产热值为 8900 仟卡/标米³或热值更高的油气,它表示了裂化深度的降低(如图 2 的分类);不生产炭黑,而增加了含胶状游离炭的高热值油气焦油。林登及皮提焦休^[41]曾詳細的研究过生产用作燃料或富有烯烴用作石油化学的油气的有关因素,并取得了广泛的数据。这些数据为研究裂化过程提供了优良的示例。根据林登的描述:“渣油气化以生产高热值油气的研究指出,某些参数将影响到油气的性质及組成,焦油及焦炭的数量和焦油的物理性质。这些参数是:(1)原料的性质,如碳氢(C/H)比,及康氏残炭;(2)裂化溫度;(3)反应時間;(4)离开反应段油气的分压……”。

油气的实际操作溫度及反应時間,測量起来是非常困难的,因而在比較各个不同工厂,或工厂与实验之間的结果时,以油的裂化溫度与反应時間,来定出其裂化深度是非常困难的。但这个“深度”可以用真正的油气发热值来計量。这一点,对于能用作生产高热值油气的不同油类,其气化时的产率,产品的組成以及所需要的油品,直接与油气发热值有关系。尽管有上述困难,但要建立很多关系还是可能的;下列几个可用来表征某些石油的热解轉化。

油气产量及組成的变化^[41] (1)单位重量渣油生成的气体烴类的体积,首先是渣油 C/H 比的函数;(2)增加裂化溫度,就会使氢及生成的全油气(氢气加气体烴类)有一定量的增加;生成氢气的量,主要是裂化溫度的函数;(3)增加裂化溫度,比任何其他三个因数(反应時間,油气分压及 C/H 比)会更加猛烈地减少較高的不飽和烴的浓度和增加氢气的浓度。