

內 容 提 要

這本書首先簡要地介紹了石油雙爐熱裂化的基本原理；接着討論了熱裂化的幾種流程，並分三個系統——加熱反應系統、蒸發系統和精餾系統——介紹了雙爐熱裂化的設備、操作條件的選擇和操作管理方法；最後還講述了裂化裝置的開工、停工和檢修，故障處理及安全基本知識等。

這本書的特點是敘述比較通俗，而且做到了理論結合實際；可供初中水平的裂化車間的新工人、老工人學習，也可供從事裂化工作的幹部、技術員以及技工學校的師生學習和參考。

統一書號：T15087·842

石 油 的 雙 爐 裂 化

魏 光 富 編

石油工業出版社出版（社址：北京六條街石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第083號

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

787×1092 $\frac{1}{2}$ 開本·印張5 $\frac{1}{2}$ ·109千字·印1—3,000冊

1960年5月北京第1版第1次印刷

定價（10）0.70元

目 录

第一章 石油的化学組成及主要性質	1
第一节 石油的化学組成	1
第二节 比重	8
第三节 蒸发、沸騰和馏分	10
第四节 粘度、凝固点、胶質和残炭	14
第二章 热裂化的基本道理	17
第一节 裂化反应	17
第二节 裂化过程的溫度、压力与裂化深度	22
第三节 加深裂化的方法和循环裂化	28
第三章 热裂化的流程	40
第一节 单爐裂化流程	40
第二节 双爐裂化流程	42
第三节 苏联的双爐裂化流程	48
第四节 热裂化生产汽油的加工过程	52
第四章 双炉裂化的設備和操作管理 (一)	
(加热反应系統)	55
第一节 加热爐	55
第二节 加热爐的操作溫度	63
第三节 爐管結焦	70
第四节 反应塔的作用	73
第五节 热油泵的操作和管理	75
第五章 双炉裂化的設備和操作管理 (二)	
(蒸发系統)	79

第一节 高压蒸发塔和常压蒸发塔	80
第二节 高压蒸发塔的温度与压力	82
第三节 裂化残油的质量控制	86
第四节 高压蒸发塔的生焦、除焦和切换	88
第六章 双炉裂化的设备和操作管理 (三)	
(精馏系统)	93
第一节 精馏塔	93
第二节 轻重循环油馏份的选择应用	99
第三节 裂化汽油干点的控制与轻油冲出现象	109
第四节 原料油的准备	116
第五节 轻、重油塔的油面	118
第六节 精馏段的压力	120
第七节 裂化汽油的稳定	122
第七章 裂化装置的开工、停工和检修	126
第一节 开工前的准备工作	127
第二节 开工操作	130
第三节 在开工过程中容易发生和应注意的几个问题	140
第四节 裂化装置的正常停工	142
第五节 检修	144
第六节 设备试压	149
第八章 裂化装置的故障处理与安全基本知识	151
第一节 设备故障与紧急处理	151
第二节 操作事故及动力供应中断	155
第三节 安全基本知识	161

第一章 石油的化学組成及主要性質

第一节 石油的化学組成

石油是哪些元素組成的？ 世間所有的物質，都是由分子、原子所組成的。

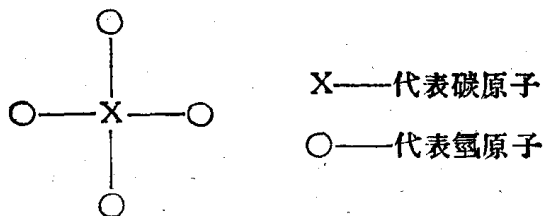
有一类特殊的物質，它們的分子主要是由碳和氫两种元素所組成的，这类物質叫碳氢化合物或叫烴。

构成石油的主要元素是碳和氫。在石油里碳約佔83—87%，氫約佔11—14%，此外还含有氧、硫、氮的各种化合物，它們总計約6—7%。在石油的灰分中还有氯、碘、磷、硅、砷以及鉀、鈉、鈣等金屬。

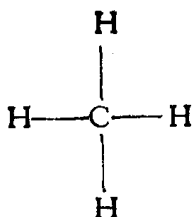
构成石油的各种元素以各种化合物的形式存在于石油中，而石油的基本組成部分是碳和氫組成烴的各种化合物。

石油中的烴类有：1. 烷屬烴（飽和烴或石蜡烴）；2. 不飽和烴；3. 环烷屬烴；4. 芳香族烴。

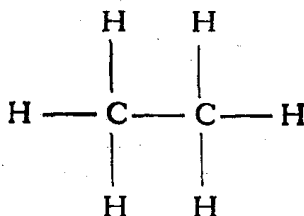
烷屬烴 烷屬烴最簡單的代表是甲烷。甲烷的分子是由一个碳原子、四个氢原子所組成的，分子式为 CH_4 。其碳原子与氢原子組成甲烷分子的結構为：



如果將它的結構用化学符号写出来，即：

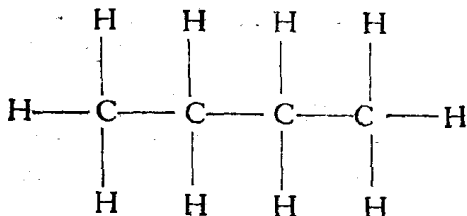


甲烷是最简单的烃类。因为在它的分子中所含的碳原子数最少。其次一个是乙烷，乙烷的分子由两个碳原子和六个氢原子所组成，分子式为 C_2H_6 ，结构式为：



从甲烷和乙烷的分子中，我们便可看出，由于碳原子和氢原子数目的不同，结合后便得到不同的烃分子。不但如此，碳原子和氢原子在结合成烃分子时，它们的排列方法也是多种多样的。

例如由四个碳原子和十个氢原子所组成的烃分子 C_4H_{10} 便有着两种排列的方法。一种是碳原子排列成一条直链：

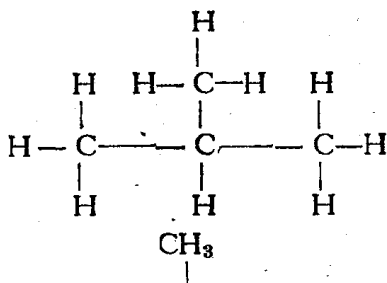


或简写成 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

这种具有直链结构的烃叫正构烃。上列结构所表示的烃

叫正丁烷。

烃分子 C_4H_{10} 的另一种可能的结构是碳原子的联接中具有侧链：



或简写成 $CH_3-CH-CH_3$

像这种分子中具有侧链的烃叫异构烃。上列结构所表示的异构烃，叫异丁烷。

正丁烷和异丁烷，虽然它们所含的碳原子数和氢原子数都相同，但它们的性质是不一样的。例如正丁烷的沸点是 $0.6^{\circ}C$ ，而异丁烷的沸点是 $-10.2^{\circ}C$ 。所有的正构烃和异构烃都一样，虽然碳原子数和氢原子数相同，但由于它们的结构不同，所以它们的性质也不同。我们不难想像，碳原子愈多的烃分子，其排列方法也愈多，也就是异构物愈多。

烷烃分子的特点是分子中每增加一个碳原子，便增加两个氢原子。随碳原子逐渐增加的次序，依次称为甲烷、乙烷、丙烷、丁烷……癸烷，十一个碳原子以上的，依次称为十一烷、十二烷等等，依此类推。

在石油中，低分子的烷烃——甲烷、乙烷、丙烷、丁烷，在常温和常压下是气体，它们为石油气体的主要组成部分。如热裂化所得的裂化气，便是由这些烃类分子所组成的。这些气体烃类可溶于石油，如在裂化所得的粗汽油中，

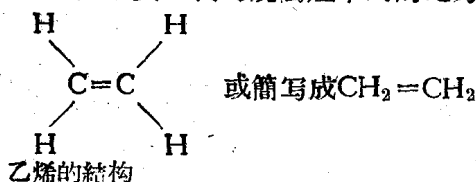
便溶有这些气体烃类，石油的温度愈低及气体的压力愈大，溶解的量也愈多。

从戊烷 C_5H_{12} 起到十六烷 $C_{16}H_{34}$ 为止的烷属烃，在常温和常压下是液体，其沸点随分子量的增加而增大。这些烃类为汽油及煤油馏分的组成部份。

从十六烷 $C_{16}H_{34}$ 起的烷烃，在常温时为固体，如石蜡，石油中的烷烃愈多，则这种石油愈容易凝固。

在烷烃的分子中，碳原子与碳原子之间的结合能力（C—C键能）较弱，对热的稳定性较差，在高温时比起其它的烃类容易发生分解。

不饱和烃 不饱和烃最简单的代表是乙烯 C_2H_4 ，其次是丙烯 C_3H_6 、丁烯 C_4H_8 ……等。这些在碳原子中具有双键结构的，称为烯属烃。在烯属烃中的氢原子数，正好是碳原子数的两倍，其结构与烷属烃不同的地方是具有双键。



在石油中烯属烃的含量极少，它们主要存在于石油蒸馏及裂化以后的产物中。低分子的烯属烃——乙烯、丙烯、丁烯，在常温常压下是气体，存在于石油气中。

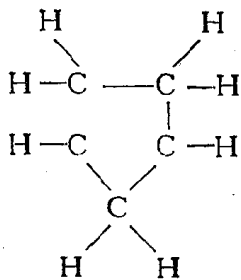
烯属烃的化合性很强，很容易被氧化；在有磷酸或硫酸存在的情况下，很容易发生迭合反应。用磷酸作触媒的迭合装置，就是利用这一性质，将低分子的气态烯属烃转变为汽油馏分的烯属烃。

在热裂化所得的汽油中，含有较多的烯属烃，由于这些

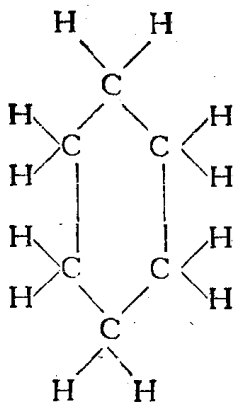
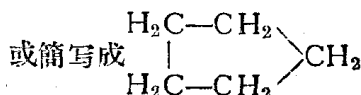
烃类很容易与空气中的氧发生氧化，而生成胶质，同时使汽油的颜色变黄，因此，裂化汽油必须经过精制（白土处理或酸碱处理），使汽油中最活泼的烯属烃减少，使汽油变得安定。

环烷烃 从结构上来看，环烷烃就是分子中的碳原子互相结合而成一个环的这一类烃。从性质上来看，又与烷烃有些相同，碳原子与碳原子之间是单键结构，不容易与其它元素相化合。

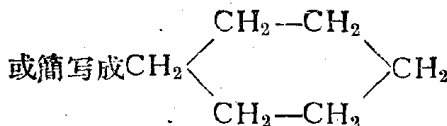
环戊烷及环己烷是许多环状烃的代表。



环戊烷的结构



环己烷的结构

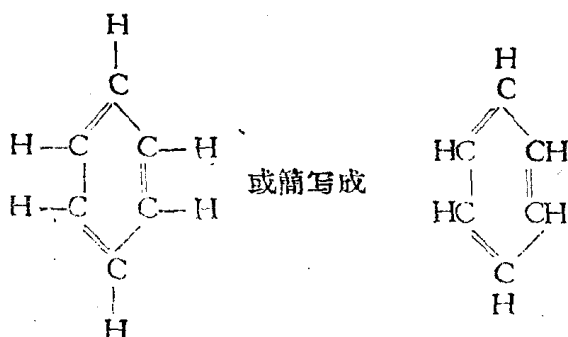


环烷烃主要存在于高沸点的石油馏分中，是构成某些润滑油的主要烃类。

石油馏分中环烷烃的含量，随馏份沸点的升高而增加，但增加到一定的程度后，又由于芳香烃的增加而逐渐减少。

芳香烃 芳香烃和环烷烃一样，其特点是具有环状结构，但他们具有双键，所以又与环烷烃有区别。

最简单的芳香族烃是苯 C_6H_6 ，其结构为：



芳香族烃的环结合得很牢固，甚至在较高的温度下亦难破裂。所以在石油热裂化时，在相同的温度下，芳香烃被其它的烃类不容易分解。

低分子芳香烃（苯、甲苯、二甲苯）具有较好的抗爆性，所以汽油中的低分子芳香烃愈多，则汽油的辛烷值愈高。

石油中的其他化合物，差不多所有的石油都含有硫磺。但各地所产的石油中，硫磺含量是各不相同的。

通常石油中硫的含量是随馏分沸点的升高而增加，馏分愈重的油，含硫量愈多。在蒸馏残留物中，含硫量最多。

若石油中含有大量的硫及硫的化合物，在加工时，特别

是在裂化时，容易使設備受到腐蝕，給加工帶來困難。但石油中含硫量的多少，並不一定完全表示腐蝕性的強弱。祇有游离状态的硫（即元素硫S）、硫化氫（ H_2S ）及在加工过程中要分解而放出硫化氫的含硫化合物时，才能引起設備腐蝕。

在热裂化的裝置中，首先已預料到設備可能引起腐蝕时，事先便要采取防腐的办法。因此，裂化加热炉的炉管便采用加有鉻和鎳的特殊鋼作成；在各塔里，其內壁也加有由特殊鋼（鎳、鉻鋼，合金鋼）板制成的衬里。热裂化所得的汽油，其硫的含量虽然不多，但仍不符合国家对車用汽油的規定指标，所以裂化汽油还要經過精制。

另外在石油中还含有少量的氮化合物及氧化合物。

在石油中存在的氧化合物，有环烷酸、酚、胶質和瀝青質。胶質为杂环系的多环飽和化合物，加热氧化时，胶質变为瀝青質。石油中的胶質随馏分沸点的升高而增多。

在裂化原料油中如果含胶質、瀝青質愈多，則愈容易引起設備結焦。

石油是各种碳氢化合物所組成的混合物 从上面的討論可以看出，石油的組成是非常复杂的。石油主要組成部份是碳和氢两种元素結合而成的各种不同的烴。所以石油不是一种簡單的物質（純淨物），而是各种碳氢化合物所組成的混合物。

由于石油的組成非常复杂，所以石油的性質不是固定的。例如水有固定的沸点（ $100^{\circ}C$ ）和凝固点（ $0^{\circ}C$ ），但石油馏份的沸騰，却是从一个温度开始，而到另一个温度終止。石油的凝固却是經過一个軟化的阶段而逐漸凝固的，而

且不同的餾份也有着不同的凝固点。因此說，石油的性質是十分复杂的。首先，不同餾分的石油便有着不同的性質，同时，不同的化学組成，其性質也不同。如果在石油餾份中含烷屬烴較多，便显示出烷屬烴的某些性質，含环烷烴較多的石油，便显示出环烷烴的某些性質。

第二节 比重

什么是比重 物質的比重就是該物質单位体积的重量。常用的单位有吨/立方米或克/立方厘米。其意义前者表示体积为1立方米的油，重量是多少吨。后者的意义表示体积为1立方厘米的油，其重量是多少克。这种表示比重的方法叫做絕對比重。

另外，油品在20℃时而重量与同体积的純水在4℃时的重量之比，这个比值也是油品的比重。这种表示比重的方法叫相对比重。其符号是 D_4^{20} 。

相对比重和絕對比重在数值上是相同的，但絕對比重有单位，相对比重沒有单位，是不名数。

物質的比重，通常是随温度的升高而減少。例如裂化汽油的比重，夏天时常在0.727—0.735之間，而冬天常在0.735—0.740之間。

任何物質都有受热膨胀、受冷收縮的性質，物質的重量又不随温度而改变。所以，当温度降低时，物質的体积縮小以后，单位体积的重量便增大，因而比重增大。

例如有原料油5立方米，共重4.35吨，其比重为：

$$4.35\text{吨} \div 5\text{立方米} = 0.87\text{吨/立方米}。$$

如果温度升高，体积由5立方米膨胀为5.1立方米，但重量並未改变，此时的比重为：

$$4.35 \text{ 吨} \div 5.1 \text{ 立方米} = 0.853 \text{ 吨/立方米}。$$

可見比重随温度的增高而減少了。

石油馏分的比重 世間的任何物質，都有它自己的比重，石油也不例外，也有它自己的比重。但不同的馏份和不同的化学組成，其比重是不同的。

当石油馏份的化学組成一定时，比重愈大的油，表明含高分子的烃类愈多，馏份愈重，干点愈高。例如，汽油的比重，通常是在0.73左右，裂化輕循环油的比重通常是在0.9左右，裂化重循环油的比重通常是在0.93左右。而裂化残油的比重通常都大于1。这里我們可以看出，从汽油、輕循环油、重循环油到裂化残油，它們的馏份是一个比一个的重了，比重也一个比一个的大了。我們在生产操作中，对控制裂化汽油的干点及裂化残油的粘度，就是通过比重的这一性質来操作的。

对于組成石油的各种烃类來說，烷屬烃的比重較小，芳香烃的比重最大，环烷烃的比重介于烷烃与芳香烃之間。因此，如果石油产品的馏份相同，則含烷烃較多的油比重較小，含环烷烃及芳香烃較多的油比重較大。所以我們可以根据比重的这一性質，来近似地了解石油的化学組成。

石油及产品的比重，除了与石油产品的馏份及化学組成有关系外，通过比重还能看出石油产品的其它許多性質，如比重愈大的油，粘度愈大，顏色愈暗等等。

測量比重的方法 測量比重的方法很多，在生产中常用的較簡單的一种是用玻璃比重計測量，如图1所示。

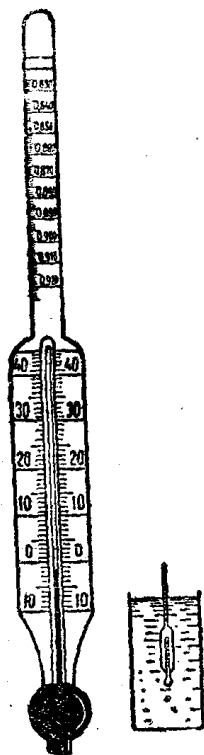


图 1 比重計

测量时，取一筒我們所要测量比重的油，然后将比重計插入油中，等油面平靜以后，油淹着比重計的界面处，比重計刻度的数值 就是这个油在测量比重时的温度下的比重。

第三节 蒸发、沸騰和餾分

蒸发和沸騰 蒸发是在液体的表面由液体变成气体的現象。从液体的内部也有由液体变成气体的現象叫沸騰。沸騰时液体蒸发后的蒸汽压等于外界压力。

蒸发时，液体的表面愈大，液体所受的压力愈小；液体的温度愈高，則蒸发得愈快。另外液体蒸发的快慢，还与这种液体本身的性質有关。

液体沸騰时的温度叫沸点。不同的物質，沸点是不同的，例如在常压下，水的沸点是 100°C ，苯的沸点是 80.2°C 。另外物質的沸点，与这个液体所受的压力关系很大，液体所受的压力愈高，則沸点就升高。这是由于祇有在較高的温度下，液体蒸发所产生的蒸汽压足以能克服这个外界压力的时候，才能沸騰。这个情况我們可以想像，假若有一个人被一大堆东西压着了，这个人要掀开这堆东西跳出，此时，如果这堆东西愈重，人要掀开这堆东西所費的劲就愈大，如果这堆东西愈輕，費的劲就愈小。

在热裂化的装置中有高压蒸发，也有常压蒸发，就是应用这个道理。在高压蒸发塔里，由于压力较高，沸点也升高了，有些馏分便不能蒸发汽化出来。在常压蒸发塔里，由于压力降低了，沸点也就降低了，因此，在高压蒸发塔里不能蒸发汽化出来的馏分，在常压塔里便能蒸发汽化出来。

石油馏分的蒸发、蒸馏和精馏 由于石油是由各种不同的烃分子所组成的复杂的混合物，而每种烃类都有着各自不同的沸点，所以，当加热石油以后，沸点较低的烃类便先沸腾，先蒸发汽化，随着温度的逐渐升高，沸点较高的烃类才逐渐蒸发汽化出来。因此，石油馏分的沸腾温度就不是固定不变的，而是随着各个成分的蒸发而逐渐升高的。也就是说石油馏分的沸腾是从某一个温度开始，而到另一个温度终止。

将石油在一个装置中加热（如图2），使它沸腾蒸发，将所得到的蒸汽导出，并使它再冷凝成液体，这个过程叫蒸馏。蒸馏时，蒸汽冷凝后的产品，叫做馏分。蒸馏时，由于低沸点的馏分先汽化，因此我们将汽化后所得的气体冷凝时，首先得到的便是沸点较低的馏分。随着蒸馏过程的温度逐渐升高，高沸点的馏分也就逐渐汽化，这时冷凝后所得的馏分，也就逐渐变重。按着我们的需要，可以用蒸馏的方法，控制不同的温度，而从石油中提炼出汽油、煤油等不同馏份的产品。

在蒸馏时，利用回流和精馏塔进行多级蒸发及冷凝，将油品更好地分为各种馏分，这种方法叫精馏，见图3。

石油产品的馏分测定 要知道石油产品中含低沸点的烃类有多少，含高沸点的烃类有多少，就必须测定石油产品的

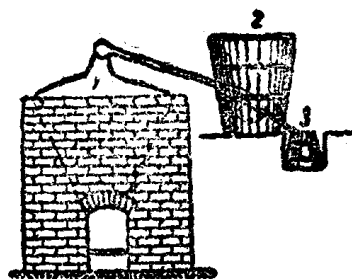


图 2 石油的简单蒸馏装置
1—加热器；2—冷却器；3—容器。

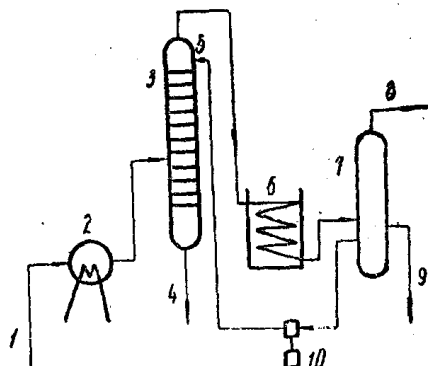


图 3 石油馏份的精馏装置
1—原油；2—加热器；3—精馏塔；4—蒸馏残液；5—回流；6—
冷凝器；7—油气分离器；8—气体；9—成品；10—回流油泵。

馏分组成。这个工作是在分析室里特殊的分馏仪器中进行的。

测定石油产品的馏组成所用的仪器，有如图 4 所示的恩氏蒸馏装置。

将100毫升的油放在烧瓶里，按规定的指标升温，当温度逐渐升高，沸点较低的烃类便先蒸发，将蒸发出来的蒸汽

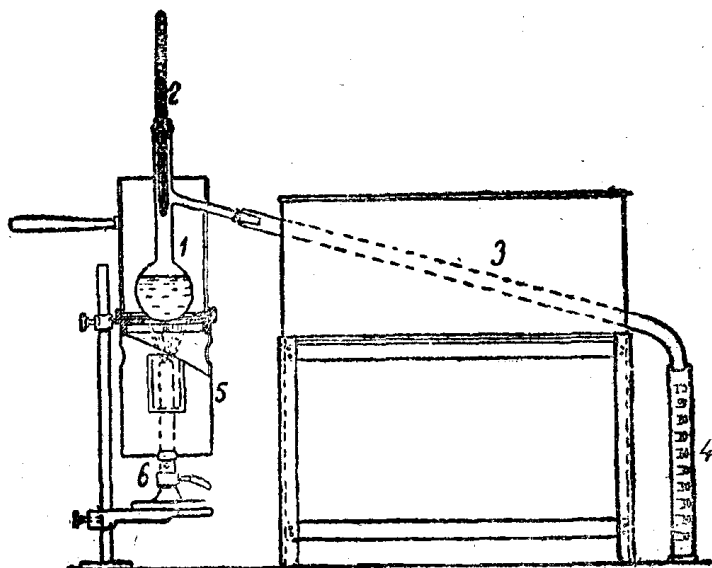


图 4 恩氏蒸馏装置

1—烧瓶；2—温度计；3—冷却器；4—受器；5—罩子；
6—燃烧灯。

通过导管进入冷凝器冷凝以后，便得到石油产品。当第一滴石油产品滴下时，烧瓶上温度计所指示的温度（即此时油的温度）叫初馏点。然后每馏出10毫升时记录一次温度，也就是每馏出10%体积的油时记录一次温度，这样一直进行到当温度计的水银上升到最高的温度后又开始下降为止。这个最高的温度叫终馏点或叫干点。这个蒸馏过程的温度记录，叫做油品的馏程。

根据我们的需要，也可测定油品在某个温度的馏出的体积百分数。如在双炉裂化的操作中，我们要掌握轻循环油中 210°C 及 300°C 的馏出百分数，在重循环油中，我们要掌握

300°C及350°C的餾出百分數。

石油及其產品的餾份組成 石油蒸餾時所得的產品叫餾份。從初餾點到干點這個溫度範圍，說明石油餾份的寬狹，如果這個溫度範圍較小，我們就說餾份較狹，溫度範圍較大，我們就說餾份較寬。

石油餾份的寬狹說明在油品里所含各種烴類的多少。餾份愈狹，油品里所含烴的種類愈少，因而這種油的性質也就愈是單純。例如航空汽油，就是餾份較狹的產品。反之，如果餾份愈寬，油品中所含烴的種類就愈多，這種油的性質也就愈複雜。

石油餾份的輕重，說明在油品中含有高沸點烴類的多少。餾份愈重的油，含高沸點的烴類愈多，干點也愈高。反之，干點愈低，餾份愈輕的油，含高沸點的烴類也愈少。

石油產品的許多性質，可以根據餾份組成大致表示出來。如餾份愈重的油，比重愈大，粘度愈大，顏色愈暗等等。

第四節 粘度、凝固點、膠質和殘炭

粘度 一杯水和一杯豆油，都倒入同樣的玻璃管中，我們便發現水在玻璃管中流動得較快，而豆油流動的較慢。石油產品也有這樣一個性質，有的油容易流動，有的油不容易流動。

任何液體當它流動時，由於組成液體的分子微粒之間有摩擦而產生一種阻力，液體的這種特性稱為粘度，或叫內摩擦。粘度愈小的液體，愈容易流動，粘度愈大的液體，愈不容易流動。