

石油高职教育“工学结合”教材

SHIYOU GAOZHI JIAOYU GONGXUE JIEHE JIAOCAI

炼油装置操作与控制

李 君 主编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

石油高职教育“工学结合”教材

炼油装置操作与控制

李 君 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了石油炼制主要装置的生产技术原理、工艺流程、主要生产设备、装置操作等方面的内容,涉及的工艺有原油常减压蒸馏、催化裂化、延迟焦化、催化重整、催化加氢、高辛烷值汽油组分的生产、润滑油生产。通过本书的学习,旨在培养学生综合利用所学的理论知识,实现从理论知识到工程应用的跨越,建立工程概念,锻炼学生分析问题和解决问题的能力。

本书的读者对象为高等职业院校石油化工类专业学生,也可供从事石油化工生产的相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

炼油装置操作与控制/李君主编

北京:石油工业出版社,2011.3

石油高职教育“工学结合”教材

ISBN 978-7-5021-8283-0

I. 炼…

II. 李…

III. ①石油炼制-化工设备-操作-高等学校:技术学校-教材

②石油炼制-化工设备-控制-高等学校:技术学校-教材

IV. TE96

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 023708 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010) 64523574 发行部:(010) 64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2011 年 3 月第 1 版 2011 年 3 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:15 插页:2

字数:381 千字

定价:27.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

为了配合“国家示范性高等职业院校”的建设，进一步加强石油化工行业高级技能型人才的培养，坚持以职业活动为导向，以职业技能为核心，以“突出技能、内容精练、深浅适度”为编写原则，结合石油加工的生产实际，力求为石化行业高技能人才的培养提供一本高质量的教材。

本书以石油炼制的基本知识为主线，打破常规的编写手法，按照石油炼制生产任务的要求，采用项目式编排，每个项目又设立若干学习任务单元，使学习者更明确学习目标。每个项目加入现场实际操作内容，现场实际操作部分内容是编者从大量的现场操作规范中选取的，具有实践性；改变了以往重理论轻实践的编写方式，强化项目的实际操作能力，为学习者从读者到实践者的“角色”转换，提供了实用的资料。

本书在编写过程中得到了相关企业专家及生产一线工程技术人员的大力支持，在此表示衷心的感谢！

本书由大庆职业学院李君主编并统稿。李君编写绪论、学习情境一、学习情境三、学习情境五，大庆炼化公司韩铁成、邹高新分别编写学习情境二、学习情境四，大庆技师学院张立新编写学习情境六，大庆职业学院闫星宇编写学习情境七，大庆炼化公司王本文编写学习情境八。

由于石油加工行业涉及的岗位较多，相同岗位不同企业的生产装置之间也存在着差异，在编写现场操作部分内容时遇到很大难度，加之编者水平和能力有限，书中难免存在疏漏、不妥和错误之处，恳请读者提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

编 者

2010 年 12 月

目 录

绪论	1
学习情境一 了解石油及其产品	4
任务一 掌握石油的化学组成	4
任务二 掌握石油及其产品的物理性质	9
任务三 掌握汽油、煤油、柴油的使用要求	15
任务四 掌握原油评价的内容	28
学习检测	37
学习情境二 原油常减压蒸馏	38
任务一 了解原油蒸馏的目的、产品并掌握原油蒸馏流程	38
任务二 掌握原油预处理目的和方法	40
任务三 掌握原油蒸馏主要设备的工艺特征	42
任务四 原油常减压蒸馏装置的操作	47
学习检测	68
学习情境三 催化裂化	69
任务一 了解催化裂化的目的、现状、原料和产品	69
任务二 掌握催化裂化过程的反应类型和特点	72
任务三 掌握催化裂化工艺流程	75
任务四 掌握催化裂化主要设备的基本结构和工艺特点	79
任务五 掌握催化裂化催化剂的组成及性能	87
任务六 催化裂化装置操作	90
学习检测	109
学习情境四 催化重整	110
任务一 掌握催化重整对原料的要求及原料预处理方法	111
任务二 掌握催化重整的化学反应	115
任务三 掌握重整催化剂的组成及性能	117
任务四 掌握催化重整的工艺流程	123
任务五 掌握催化重整主要设备的基本结构和工艺特点	130
任务六 催化重整装置操作	132
学习检测	147

学习情境五 延迟焦化	148
任务一 了解延迟焦化的原料和产品.....	149
任务二 了解延迟焦化的化学反应.....	150
任务三 掌握延迟焦化的工艺流程.....	154
任务四 掌握延迟焦化主要设备的结构及工艺特点.....	156
任务五 延迟焦化装置操作.....	159
学习检测.....	169
学习情境六 催化加氢	170
任务一 掌握加氢精制过程.....	171
任务二 掌握加氢裂化过程.....	177
任务三 柴油加氢装置操作.....	184
学习检测.....	196
学习情境七 高辛烷值汽油组分的生产	197
任务一 掌握烷基化生产过程.....	197
任务二 掌握轻烃异构化工艺.....	203
任务三 掌握高辛烷值醚类的合成工艺.....	205
学习检测.....	207
学习情境八 润滑油的生产	208
任务一 了解润滑油.....	208
任务二 掌握溶剂脱沥青过程.....	215
任务三 掌握溶剂精制工艺过程.....	219
任务四 掌握溶剂脱蜡工艺过程.....	222
任务五 掌握加氢精制工艺过程.....	226
任务六 掌握白土精制工艺过程.....	229
学习检测.....	232
参考文献	233

绪 论

一、石油的起源

石油是一种从地下深处开采出来的呈黄色、褐色至黑色的可燃性粘稠液体，常与天然气共存。

我国早在西周（约公元前 11 世纪至公元前 8 世纪）初期，在《易经》中就有了“泽中有火”的记载。最早提出“石油”一词的是公元 977 年我国北宋李昉等编著的《太平广记》。正式命名为“石油”是根据我国北宋杰出的科学家沈括所著的《梦溪笔谈》中根据这种油“生于水际砂石，与泉水相杂，惘惘而出，颇似淳漆，燃之如麻，但烟甚浓”而命名的，并作出“石油至多，生于地中无穷”，“此物后必大行于世”的预言。在“石油”一词出现以前，国外称石油为“魔鬼的汗珠”、“发光的水”等，我国称“石脂水”、“猛火油”等。

1983 年第 11 届世界石油大会正式提出对石油、原油、天然气等名词的定义。

石油：指气态、液态和固态的烃类混合物，具有天然性状。

原油：指石油的基本类型，是天然的液态烃类混合物，常压下呈液态，其中也包括一些液态非烃类组分。

天然气：指石油的主要类型，常温常压下呈气态，在地层条件下溶解于原油中。

因此，石油这一概念实际上包括了人们习惯上所说的原油、天然气、伴生气、凝析油等。

目前就石油的成因有两种说法：一为无机论，即石油是在基性岩浆中形成的；二为有机论，即各种有机物如动物、植物，特别是低等的动植物像藻类、细菌、蚌壳、鱼类等死后埋藏在不断下沉缺氧的海湾、潟湖、三角洲、湖泊等地，经过许多物理化学作用，最后逐渐形成了石油。

二、我国石油开采情况

我国是世界上最早发现和利用石油的国家之一，但是在 19 世纪中叶以前，由于工业基础薄弱，近代石油工业发展较为缓慢。

我国陆上第一口油井是位于陕西延安城东北延长县的“延一井”。1907 年清政府聘请日本技师，购进日本钻机，在延长县城西门外钻采石油，井深 81m，日产原油 1~1.5t。1996 年“延一井”被列为国家重点文物保护单位。

1914 年—1916 年，美孚石油公司在陕西延安及其周边地区进行石油地质勘察及钻探失败后得出中国贫油的结论。

1904 年—1948 年间，全国累计生产原油只有 $300 \times 10^4 \text{t}$ 左右。

新中国成立后，李四光等科学家提出了陆相成油的理论。在此理论的指导下，开发和建设了以大庆油田为代表的大油田，摘掉了我国贫油的帽子。以后相继发现了克拉玛依、大

港、胜利、长庆、任丘、辽河、塔里木、吐哈等油田。1978 年，我国原油年产量为 $1.03 \times 10^8 \text{t}$ ，居世界第八位；2008 年，年产原油 $1.89 \times 10^8 \text{t}$ ，居世界第五位。

我国已发现石油储藏量达到 $40 \times 10^8 \text{t}$ ，占世界总探明储量的 2.1%，预计可开采年限为 20 年。但是，由于我国人口众多，经济发展迅速，石油供应已远远不能满足需求，能源短缺已成为我国经济发展的一个瓶颈。随着我国经济的快速发展，对石油消费将产生持久性的巨大需求，预计 2020 年我国保守估计年需要 $4.5 \times 10^8 \text{t}$ 油气，届时原油的对外依存度将达 70%。如何利用有限的石油资源是摆在我们面前的重要课题。

三、石油炼制工业的发展历史与发展方向

(一) 石油炼制工业的发展历史

石油炼制工业（炼油工业）是石油工业的一个重要组成部分，是整个石油化工行业的龙头，是把原油通过石油炼制过程加工成燃料、润滑油、蜡、沥青、石油焦等产品的工业。

石油炼制工业的发展始于 19 世纪中叶，在 100 多年的发展中，经历了三个时期：

石油主要用做照明的“灯油”时代——19 世纪末；

石油主要用做发动机燃料的“动力燃油”时代——20 世纪中叶；

石油既用做燃料又用做化工原料的“综合利用”时代，即当今的石油化工时代——20 世纪后半叶开始。

1965 年后，我国炼油工业发展突飞猛进。目前，我国炼油能力已达 $3 \times 10^8 \text{t}$ ，仅次于美国 ($8.3 \times 10^8 \text{t}$)，居世界第二位，我国现已成为世界产油大国和炼油大国。表 0-1 为近 60 年来我国石油加工能力增长情况。

表 0-1 我国石油加工能力增长情况 ×10⁴ t/a

年 份	1949	1952	1965	1984	1994	1997	2002	2010
加工能力	17	99	1423	10750	18100	20000	22641	30000

我国炼油工业面临以下一些问题与挑战：

(1) 炼油企业规模、生产装置规模偏小，经济效益受影响。

(2) 装置利用率（负荷率或开工率）较低，且难以适应原油品种结构变化。

(3) 炼油装置结构不太合理，导致产品质量、档次低，综合商品率低，产品结构与市场需求的矛盾突出，缺乏市场竞争力。

(4) 装置生产周期短，物耗、能耗较高，劳动生产率低。

上述问题也正是我国炼化企业与世界先进水平存在的主要差距。我国加入 WTO 后，石油加工工业将面临来自全球市场前所未有的压力和挑战。

(二) 石油炼制工业的发展方向

(1) 为了达到优化资源配置，提高经济效益的目的，全球炼油工业将向大型化、基地化、石油加工—化工一体化方向发展。

进入 20 世纪后期以来，随着世界各国汽油、柴油标准的进一步提高，一些轻烃馏分，如烯烃、芳烃和某些轻石脑油用做车用燃料的价值降低，而用做化工原料的价值增高。同时，世界对石化原料和产品的需求增长迅速。因此，开发优质化工原料生产技术、多产低碳烯烃和芳烃技术已成为炼油厂合理利用资源、提高经济效益的主要方向。

(2) 采用清洁技术、生物技术、合成技术，生产清洁和超清洁油品，减少污染、降低成

本、满足未来需求。

近年来，出于对环境的保护，一些国家和地区不断提高燃油规范，以控制汽油和柴油中的硫含量，降低苯和芳烃的含量。清洁燃料的生产包括清洁汽油的生产和清洁柴油的生产。清洁汽油的生产主要是流化催化裂化（FCC）汽油的加氢脱硫。清洁柴油的生产主要是柴油的加氢脱硫、脱芳烃、提高十六烷值。此外，吸附脱硫、生物脱硫等技术也具有一定的发展前景。

（3）发展深加工技术，提高资源利用率。

随着原油资源的日益枯竭，世界原油供应呈现出重质化、劣质化的发展趋势。与此同时，世界各国对轻质油的需求日益增加。因此，选择合适的加工手段，提高重质原油的加工深度是炼油厂提高轻油收率、增加经济效益的关键。

四、本课程学习内容和学习方法

（一）本课程学习内容

本课程的主要学习内容包括以下几个方面：

- （1）石油、石油馏分及石油产品的化学组成和物理性质；
- （2）主要石油产品的质量要求及主要使用性能；
- （3）我国主要原油特性及其加工方向；
- （4）原油蒸馏过程的基本原理、工艺流程、常减压装置操作；
- （5）催化裂化、催化加氢、催化重整、润滑油加工等工艺过程的基本原理、工艺流程、主要影响因素分析以及相关装置操作；
- （6）清洁燃料的生产工艺。

（二）学习方法

石油炼制所涉及的内容实践性和综合性较强，变化发展较快，因此在学习过程中必须重视理论联系实际。学会了理论知识是不够的，关键是如何应用，在解决工程技术问题时要学会用基本原理去指导，要重视实践经验的总结，善于从生产现象出发，总结规律性的结论。

学习情境一 了解石油及其产品

项目名称：了解石油及其产品	
学习目标： 掌握石油的化学组成、石油及其产品的物理性质、石油产品（主要是汽油、煤油、柴油）的质量要求、原油评价基本内容，为学习原油的加工过程做准备	
学习任务	学习标准
掌握石油的化学组成	(1) 掌握石油的一般性质； (2) 掌握石油的元素组成、烃类组成； (3) 了解石油中的非烃化合物、微量元素及非烃化合物、微量元素的危害； (4) 掌握石油的馏分组成
掌握石油及其产品的物理性质	(1) 理解石油及其产品的蒸气压、沸程和平均沸点、密度和相对密度、特性因数、平均相对分子质量、粘度等物理性质的含义和使用意义； (2) 掌握各物理性质与油品组成之间的关系
掌握汽油、柴油、煤油的质量要求	(1) 掌握汽油的使用要求及产品的质量标准； (2) 掌握柴油的使用要求及产品的质量标准； (3) 掌握航空煤油的使用要求及产品的质量标准
掌握原油评价的内容	(1) 掌握原油分类及评价的方法； (2) 理解原油实沸点蒸馏曲线、性质曲线及产率曲线所代表的意义； (3) 根据对大庆原油评价的数据确定其加工方案

任务一 掌握石油的化学组成

一、石油的外观

原油是一种复杂的混合物，世界各地不同的产油区所产的原油性质差别很大，表 1-1 是常规原油的外观性质；表 1-2 是我国主要原油的一般性质。

表 1-1 常规原油的外观性质

外 观	气 味	状 态	相 对 密 度
大部分原油是黑色，也有暗绿色或暗褐色的	有程度不同的臭味	一般是流动或半流动状的粘稠液体	一般在 0.80~0.98

表 1-2 我国主要原油的一般性质

原 油 性 质	大庆	胜利	孤岛	辽河	华北	中原	吐哈
密度 (20℃)，g/cm³	0.8554	0.9005	0.9495	0.9204	0.8837	0.8466	0.8197
运动粘度 (50℃)，mm²/s	20.19	83.36	333.7	109.0	57.1	10.32	2.72

续表

原油性质	大庆	胜利	孤岛	辽河	华北	中原	吐哈
凝点,℃	30	28	2	17 (倾点)	36	33	16.5
蜡含量 (质量分数),%	26.2	14.6	4.9	9.5	22.8	19.7	18.6
庚烷沥青质 (质量分数),%	0	<1	2.9	0	<0.1	0	0
残炭 (质量分数),%	2.9	6.4	7.4	6.8	6.7	3.8	0.90
灰分 (质量分数),%	0.0027	0.02	0.096	0.01	0.0097	—	0.014
硫含量 (质量分数),%	0.10	0.80	2.09	0.24	0.31	0.52	0.03
氮含量 (质量分数),%	0.16	0.41	0.43	0.40	0.38	0.17	0.05
镍含量, μg/g	3.1	26.0	21.1	32.5	15.0	3.3	0.50
钒含量, μg/g	0.04	1.6	2.0	0.6	0.7	2.4	0.03

二、石油的元素组成

石油主要由碳、氢两种元素和硫、氮、氧以及一些微量金属元素（如钒、镍、铁、铜等）和非金属元素（如硅、砷、磷等）组成。其中碳的含量为 83%~87%，氢的含量为 11%~14%；硫的含量为 0.05%~6.00%，氮的含量为 0.02%~0.5%，氧的含量为 0.05%~2.00%；微量的金属元素和非金属元素含量极少，以 10⁻⁶ 或 10⁻⁹ 表示。

虽然原油中非碳氢元素在石油中的含量较少，但是这些非碳氢元素都是以碳氢化合物的衍生物形态存在于石油中，因而含有这些元素的化合物所占的比例很大。这些非碳氢元素的存在，对于石油的性质和石油加工过程有很大影响，在石油加工过程中应尽量除去。

三、石油的烃类组成

从石油的元素组成可知，石油主要是由烃类（碳氢化合物）组成。石油中的烃类主要包括烷烃、环烷烃、芳香烃，一般不含烯烃和炔烃，二次加工产物中常含有一定数量的烯烃。石油及其馏分中烃类类型及其分布规律列于表 1-3 中。

表 1-3 石油及其馏分中烃类组成

烃类类型	结 构	特 征	分 布 规 律
烷 烃	正构烷烃（含量高） 异构烷烃（含量低，且带有两个或三个甲基的多）	C ₁ ~C ₄ 为气态烃 C ₅ ~C ₁₅ 为液态烃 C ₁₆ 以上为固态烃	(1) C ₁ ~C ₄ 气态烷烃是天然气和炼厂气的主要成分； (2) C ₅ ~C ₁₁ 的烷烃存在于汽油馏分中； (3) C ₁₁ ~C ₂₀ 的烷烃存在于煤、柴油馏分中； (4) C ₂₀ ~C ₃₆ 的烷烃存在于润滑油馏分中，C ₁₆ 以上的多以溶解状态存在于石油中，当温度降低，有结晶析出，这种固体烃类为蜡
环烷烃	主要是环戊烷和环己烷的同系物	单环、双环、三环及多环，并以并联方式为主	(1) 汽油馏分中主要是单环环烷烃（重汽油馏分中有少量的双环环烷烃）； (2) 煤油、柴油馏分中含有单环、双环及三环环烷烃，且单环环烷烃具有更长的侧链或更多的侧链数目； (3) 高沸点馏分中则包括了单环、双环、三环及多于三环的稠环环烷烃

续表

烃类类型	结 构	特 征	分 布 规 律
芳香烃	单环芳烃	烷基芳烃	(1) 汽油馏分中主要含有单环芳烃； (2) 煤油、柴油及润滑油馏分中不仅含有单环芳烃，还含有双环及三环芳烃； (3) 高沸馏分及残渣油中，除含有单环、双环芳烃外，主要含有三环及多环芳烃
	双环芳烃	并联多（萘系）、串联少	
	三环稠合芳烃	菲系多于蒽系	
	四环稠合芳烃	蒾系等	

石油的高沸点馏分及渣油中的分子结构复杂，往往一个分子中同时含有芳香环、环烷环及烷基侧链。

四、石油中的非烃化合物

石油的主要组成是烃类，同时石油中还含有相当数量的非烃化合物，尤其在重质馏分油和减压渣油中含量更高。石油中的硫、氮、氧等元素总量一般占 1%~4%，它们不是以元素形态存在而是以化合物形态存在，这些化合物称为非烃化合物。它们在石油中的含量相当可观，高达 10%~20%。

石油中的非烃化合物主要包括含硫、含氮、含氧化合物以及胶质和沥青质物质。

(一) 含硫化合物

1. 硫在石油馏分中的分布

通常将含硫量高于 2% 的石油称为高硫原油，低于 0.5% 的石油称为低硫原油，介于 0.5%~2% 之间的原油称为含硫原油。硫在石油馏分中的分布一般随着石油馏分沸程的升高而增加。大部分的硫均集中在重馏分油和渣油中。

2. 硫在石油及其馏分中的存在形态

石油中含硫化合物按性质可分为活性硫化物和非活性硫化物。活性硫化物有元素硫(S)、硫化氢(H₂S)、硫醇(RSH)；非活性硫化物有硫醚(RSR')、环硫醚(,  等)，二硫化物(RSSR')，噻吩()及其同系物。活性硫化物对设备有强烈的腐蚀性。

原油中的含硫化合物一般以硫醚类和噻吩类为主，原油中的硫元素和硫化氢含量极少，硫化氢一般由原油中的硫化物受热分解而产生的，硫化氢又被氧化成元素硫，所以原油中的元素硫和硫化氢并不一定都是原油本来就有的。

硫醇在石油中含量不多，它们的沸点较相应的醇类要低得多。因此硫醇多存在低沸点馏分中。目前，已经从汽油、煤油中分离出 440 多种硫醇，硫醇不溶于水，低分子硫醇，如甲硫醇(CH₃SH)、乙硫醇(CH₃CH₂SH)等具有极强烈的特殊臭味，空气中含硫醇浓度为 2.2×10⁻²g/m³ 时，人的嗅觉就可以感觉到。

硫醚是石油中含量很大的硫化物，含量随着馏分沸点升高而增加。在高沸点馏分中呈硫醚形态的硫化物有时可占馏分总硫含量的 70%。硫醚不与金属作用，是中性液体，因此不能用碱将它除掉。

二硫化物在石油馏分中含量也较少，而且集中在高沸点馏分，也是中性，不与金属作

用，但它的热稳定性差，受热后可分解成硫醚、硫醇或硫化氢以及烃类。

噻吩及其同系物是一种芳香性的杂环化合物，它的热安定性较高，是石油中一类主要的硫化物，它没有难闻的气味，易溶于浓硫酸中。

3. 含硫化合物对原油加工及产品应用的影响

1) 腐蚀设备和管线

炼制含硫原油时，含硫化合物受热分解产生硫化氢、硫醇、元素硫等活性硫化物，对金属造成腐蚀。原油中通常还含有 MgCl_2 、 CaCl_2 等盐类，含硫含盐化合物相互作用，对金属设备的腐蚀更为严重。

石油产品中含有硫化物，在储存和使用过程中，同样要腐蚀金属。含硫燃料燃烧后生成的 SO_2 及 SO_3 遇水生成 H_2SO_3 或 H_2SO_4 ，对机器零件造成强烈的腐蚀。

2) 影响油品的使用性能

硫化物的存在严重影响油品的储存安定性，加速油品的变质。它不仅有恶臭气味，还会显著促进胶质的生成，影响发动机或机器的正常工作。

3) 使催化剂中毒

在炼油厂各种催化加工过程中，硫还是某些催化剂的毒物，会造成催化剂中毒使催化剂丧失活性。

4) 污染环境

含硫原油在加工过程中产生的硫化氢及硫醇等，会污染环境，影响人体健康，甚至造成中毒。含硫燃料燃烧产生的 SO_2 及 SO_3 排入大气也会污染环境。

(二) 含氮化合物

石油元素组成中，氮的含量一般在万分之几至千分之几。氮在各馏分中的分布也是不均匀的，一般是随馏分沸点的升高而增加，大约有一半以上是集中在胶质、沥青质中。

石油中的含氮化合物可分为碱性氮化物和非碱性氮化物。碱性氮化物是指能用高氯酸 (HClO_4) 在醋酸溶液中滴定的氮化物，非碱性氮化物则不能。碱性氮化物有吡啶、喹啉、异喹啉、氮杂蒽、氮杂菲等，非碱性氮化物有吡咯、呋喃、咪唑等。

石油中还有另一类重要的非碱性含氮化合物，即卟啉化合物，分子中有四个吡咯环，重金属原子与卟啉中的氮原子呈络合状态存在。卟啉化合物是重要的生物标志物质，在研究石油的成因中有重要的意义。

石油中的非碱性含氮化合物性质不稳定，易被氧化和聚合生成胶质，是导致石油二次加工油品颜色变深和产生沉淀的主要原因。在石油加工过程中碱性氮化物会使催化剂中毒。石油及石油馏分中的氮化物应精制予以脱除。

(三) 含氧化合物

石油中氧的含量一般在千分之几的范围内，只有个别石油含氧量可达 2%~3%。如果石油在加工前或加工后长期暴露在空气中，那么其含氧量就会大大增加。

石油中的氧元素都是以有机含氧化合物的形式存在的，大致有以下两种类型：

(1) 酸性含氧化合物：环烷酸、芳香酸、脂肪酸和酚类。

(2) 中性含氧化合物：酮、醛和酯类。

含有环烷酸较多的石油易于乳化，这对石油加工不利，也会对加工设备造成腐蚀。

（四）胶质和沥青质

胶质和沥青质的组成和分子结构都很复杂，两者有差别，但并没有严格的界限，一般把石油中不溶于低分子（ $C_5 \sim C_7$ ）正构烷烃，但能溶于热苯的物质称为沥青质；既能溶于苯，又能溶于低分子（ $C_5 \sim C_7$ ）正构烷烃的物质称为可溶质。因此，渣油中的可溶质实际上包括了饱和分、芳香分和胶质。

胶质通常为褐色至暗褐色的粘稠且流动性很差的液体或无定型固体，受热时熔融，其相对密度在 1 左右，是石油中相对分子质量及极性仅次于沥青质的大分子非烃化合物。胶质具有极强的着色能力，性质不稳定，即使在常温下也易被空气氧化而缩合成沥青质。胶质很易磺化而溶解在硫酸中，这就是硫酸法精制燃料、润滑油料以及测定硫酸胶质含量的依据。

胶质是道路沥青、建筑沥青和防腐沥青等的重要组成部分之一，它的存在提高了石油沥青的延伸度。但在油品中含有胶质则会使油品在使用时生成炭渣，造成机器零件磨损和堵塞，应将其除去。

沥青质是固体的无定型物质，颜色为深褐色至黑色，相对密度高于胶质，加热时不融化，温度高于 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 以上时，会分解成气态、液态产物以及缩合成焦。沥青质一般不挥发，石油中的全部沥青质都集中在减压渣油中。

含有大量胶质和沥青质的渣油可用于生产沥青。沥青是主要的石油产品之一。

五、石油中的微量元素

石油中所含的微量元素与石油中碳、氢、氧、氮、硫五种元素相比，其含量要少得多，一般都处在百万分级至十亿分级范围，其中有些元素对石油的加工过程，特别是对所用催化剂的活性有很大影响。研究资料表明，石油中有几十种微量元素存在，目前为止已从石油中检测到 59 种微量元素，其中金属元素 45 种。

石油中的微量元素按其化学属性可分为如下三类：

- （1）变价金属，如 V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Hg, Ti 等。
- （2）碱金属和碱土金属，如 Na, K, Ba, Ca, Mg 等。
- （3）卤素和其他元素，如 Cl, Br, I, Al, Si, As 等。

石油中微量元素的含量也是随着沸程的升高而增加，主要集中在大于 500°C 的渣油中。其中一部分微量元素以水溶性无机盐类形式存在，如钾、钠的氯化物盐类，主要存在于原油乳化的水相里，这些盐类可以通过水洗或加破乳剂而除去；另一些金属以油溶性的有机金属化合物形式存在，如镍、钒、铁、铜等，它们可以成络合物形态或呈金属皂类以及胶体悬浮物形态存在于原油中，这类金属蒸馏后大多留在原油中。镍、钒、铜的存在对石油加工有害，必须除去。

六、石油的馏分组成

石油是一种复杂的混合物，到目前为止还不清楚石油里面到底有多少种化合物。纯净物在一定压力下的沸点是一个定值，而原油是混合物，沸点范围从常温一直到 500°C 以上。研究石油以及将石油加工成产品，都需先将石油进行切割，获得沸点范围相对较窄的石油馏分。将石油切割成若干馏分，就要采用蒸馏（分馏）的方法，即把原油加热使之温度逐渐升高，原油中的成分就会按照沸点由低到高从原油中逐渐汽化出来，然后把气体冷凝，分别收集不同沸点范围的馏出物。收集到的馏出物称为馏分，馏分的沸点范围简称为馏程或沸程。

一般的石油馏分组成如下：

- (1) 从常压蒸馏开始馏出的温度 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ （或 180°C ）的馏分称为汽油馏分或低沸馏分；
- (2) 沸点为 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的馏分称为煤油、柴油馏分或中间馏分；
- (3) 沸点为 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的馏分称为减压馏分或高沸馏分；
- (4) 沸点大于 500°C 的馏分为渣油馏分。

由于原油从 350°C 开始有明显的分解现象，所以对沸点高于 350°C 的馏分，需在减压下进行蒸馏，在减压下蒸出馏分的沸点再换算成常压沸点。

石油馏分并不是石油产品，馏分油要经过进一步加工才能成为满足油品规格要求的石油产品。

任务二 掌握石油及其产品的物理性质

石油及产品的物理性质，是评定油品质量和控制石油加工过程的主要指标，也是设计石油炼制工艺和设备的重要数据。

由于油品是各种化合物的复杂混合物，因此其物理性质是组成它的各种烃类和非烃类化合物的综合表现，它们之中有的性质有可加性，多数不具有可加性。

与纯净物的性质不同，油品的物理性质往往是条件性的，离开了测量的方法、仪器和条件，这些性质就没有了意义。所以，为了便于比较油品质量，往往采用了标准的仪器，在特定的条件下测量其物理性质的数据。在实际生产中，还可以根据某些基本数据借助图表查找或借助公式计算其他物性数据。

一、蒸气压

在某一温度下，液体与在它液面上的蒸气呈平衡状态时，由此蒸气所产生的压力称为饱和蒸气压，简称蒸气压。

蒸气压表明了液体在一定温度下蒸发和汽化的能力，蒸气压越高，说明液体越容易汽化。

石油馏分蒸气压通常有两种情况：一种是其汽化率为零时的蒸气压，也就是泡点蒸气压，或者称为真实蒸气压，一般说的蒸气压即指这种情况；另一种是所谓的雷德蒸气压，它是在特定的仪器中，在规定的条件（ 38°C 、气相体积与液相体积之比为 $4:1$ ）下测得的条件蒸气压。

蒸气压是汽油的主要质量指标之一，蒸气压越高，表明汽油越容易汽化蒸发，在发动机的输油管道中越容易气阻而中断输油。

二、馏程和平均沸点

对于纯净物，在一定外压下，沸点是一个恒定值。油品是一个复杂的混合物，它与纯净物不同，没有恒定的沸点。由于油品的蒸气压随汽化率不同而变化，所以在外压一定时，油品沸点随着汽化率增加而不断升高。因此油品的沸点以某一温度范围来表示，这一温度范围称为馏程（沸程）。

馏程通常作为汽油、航空煤油、柴油、灯用煤油和溶剂油等油品的蒸发性能和汽化性能

的重要质量指标。

油品的沸点范围因所用的蒸馏设备不同，测定的数值也有差别，在生产控制和工艺计算中使用的是最简单的恩氏蒸馏设备。恩氏蒸馏装置如图 1-1 所示。

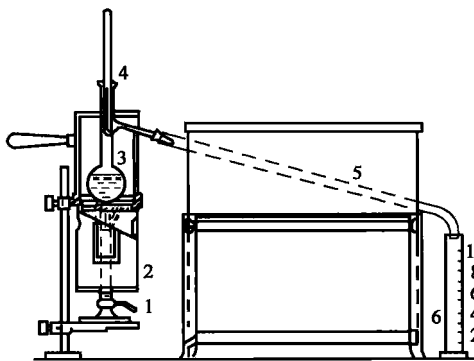


图 1-1 恩氏蒸馏装置

1—喷灯；2—挡风板；3—蒸馏瓶；4—温度计；
5—冷凝器；6—接收器

按 GB 6536—1997 的方法进行恩氏蒸馏测定馏程时过程如下：将 100mL（20℃下）油品放入标准的蒸馏瓶中按规定的速度进行加热，其馏出第一滴冷凝液时的气相温度称为初馏点。随后，其温度逐渐升高而不断地馏出，依次记下馏出液达 10mL、20mL、… 直至 90mL 时的气相温度，称为 10%、20%、…，90% 馏出温度。当气相温度升高到一定数值后，它就不再上升反而回落，这个最高的气相温度称为干点（或终馏点）。有时也可根据产品规格要求，以 98% 或 97.5% 时的馏出温度来表示终馏温度。在大多数液体燃料规格中，只要求测定其具有代表性的 10%、50% 和 90% 的馏出温度及干点。

除了恩氏蒸馏外还可以用实沸点测定油品的馏程。实沸点蒸馏分馏精度比较高，其馏出温度与馏出物质的沸点相接近。试验装置是一种间歇式釜式精馏设备，精馏柱内装有不锈刚高效填料，顶部有回流，回流比约 5：1 左右，分离能力相当于 15~17 块理论板，在精馏柱顶部取出的馏出物几乎由沸点相近的组分所组成，接近馏出物的真实沸点。

恩氏蒸馏通常用于生产控制、产品质量标准及工艺计算，而实沸点蒸馏适用于原油评价及制定产品的切割方案。

馏程在原油的评价和质量标准上虽然用处很大，但在工艺计算上却不能直接应用，为此提出平均沸点的概念，用于设计计算及其他物性常数的求定。平均沸点有五种表示方法，分别是体积平均沸点、质量平均沸点、立方平均沸点、实分子平均沸点和中平均沸点。体积平均沸点是恩氏蒸馏的 10%、30%、50%、70%、90% 五个馏出温度的平均值。这五种平均沸点的含义和用途不同，但都可以通过恩氏蒸馏的体积平均沸点和相关图表求得。

三、密度和相对密度

单位体积内油品的质量称为油品的密度，通常以 g/cm^3 、 kg/m^3 为单位，以 ρ 表示。油品的密度随温度的变化而变化，所以油品的密度应标明温度，通常用 ρ_t 表示温度 $t^\circ\text{C}$ 时油品的密度，我国规定油品 20°C 时密度作为石油产品的标准密度，用 ρ_{20} 表示。

油品的相对密度是其密度与规定温度下水的密度之比，通常以 d 表示。因为水在 4°C 时的密度为 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，所以常以 4°C 水的密度作为基准。将温度为 $t^\circ\text{C}$ 时油品的密度与之相比称为油品的相对密度，常用 d_4^t 表示。我国常用 d_4^{20} （ 20°C 时油品的密度与 4°C 时水的密度之比）。可以看出，油品的相对密度与密度在数值上是相等的。

在欧美各国，常用 $d_{15.6}^{15.6}$ （ 15.6°C 时油品的密度与 15.6°C 时水的密度之比）来表示油品的相对密度，并常用比重指数，也称为 API 度（ $^\circ\text{API}$ ），表示油品的相对密度。它与 d 的关系式如下：

$$^\circ\text{API} = 141.5 / d_{15.6}^{15.6} - 131.5$$

油品 $^\circ\text{API}$ 越大，表示密度越小。

油品的密度与其组成有关，随着沸点上升，相对分子质量增大，密度也随着增大。当石油馏分的馏程相同时，含芳香烃越多密度越大，含烷烃越多密度越小。

四、特性因数

特性因数（ K ）是表示石油或石油馏分化学组成特性的一个重要参数，特性因数对了解石油及其馏分的化学性质、分类、确定原油加工方案等非常有用。在工艺计算中也常用特性因数结合相对密度或平均沸点来求定油品的其他物理性质，如相对分子质量、热焓等。

人们根据大量的数据，将石油及其馏分的相对密度、平均沸点、特性因数关联起来，得出特性因数的数学表达式：

$$K = 1.216 \frac{T^{1/3}}{d_{15.6}^{15.6}}$$

式中， T 为油品平均沸点的绝对温度（K），一般用中平均沸点。由上式可见，当平均沸点相近时，相对密度越大，则 K 值越小。烷烃的 K 值最大，环烷烃的 K 值次之，芳香烃的 K 值最小。

由于石油及其馏分是以烃类为主的复杂混合物，所以可以用特性因数 K 来大致表征其化学组成特性。富含烷烃的馏分 K 值为 12.5~13.0，富含芳香烃的馏分 K 值为 10~11。我国原油大多具有较高的特性因数，如大庆原油 $K=12.5$ ，胜利原油 $K=12.1$ 。

五、平均相对分子质量

由于石油是各种化合物的复杂混合物，所以石油馏分的相对分子质量取其各组分相对分子质量的平均值，称为平均相对分子质量。

原油中所含化合物的相对分子质量从几十到几千。其各馏分的平均相对分子质量是随其沸程的上升而增大的。由于各原油的化学组成特性不同，相同沸程石油馏分的平均相对分子质量有一定差别，石蜡基原油（如大庆原油）的相对分子质量最大，中间基原油（如胜利原油）的次之，环烷基原油（如欢喜岭）的最小。

尽管如此，石油各馏分的平均相对分子质量还是有个大致范围，汽油馏分为 100~120，煤油馏分为 180~200，轻柴油馏分为 210~240，低粘度润滑油馏分为 300~360，高粘度润滑油馏分为 370~500。

石油馏分的平均相对分子质量可由图表或经验关联式求定。

六、油品的粘度和粘温性质

粘度是评价油品流动性的指标，是油品，特别是润滑油的重要质量标准之一。在油品的流动和输送过程中，粘度对流量和压力降的影响很大，因此粘度又是工艺计算中重要的物性参数。

（一）油品粘度的表示法

（1）动力粘度：粘度是表示液体流动时分子间因摩擦而产生阻力的大小。动力粘度表示在单位接触面积上，两液体层垂直相距 1m，以 1m/s 相对速度运动时流体所产生的内摩擦力，单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ，常用单位是 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ，也用泊（P）或厘泊（cP）， $1\text{P}=100\text{cP}=0.1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

（2）运动粘度：运动粘度为液体的动力粘度与同温度、同压力下该液体的密度之比，用