

# 炼油催化反应器的 建模与仿真

[墨]Jorge Ancheyta 著

方向晨 译

## MODELING AND SIMULATION OF CATALYTIC REACTORS FOR PETROLEUM REFINING

中国石化出版社

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



# 炼油催化反应器的 建模与仿真

**Modeling and Simulation of Catalytic  
Reactors for Petroleum Refining**

[墨] Jorge Ancheyta 著  
方向晨 译

中國石化出版社

著作权合同登记图字 01-2014-2619

Translation from the English language edition: Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining (9780470185308/0470185309) by Jorge Ancheyta.

Copyright© 2011 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

中文版权为中国石化出版社所有。版权所有,不得翻印。

### 图书在版编目(CIP)数据

炼油催化反应器的建模与仿真/(墨)若热·安奇塔(Jorge Ancheyta)著;  
方向晨译. —北京:中国石化出版社,2016. 12  
ISBN 978-7-5114-4366-3

I. ①炼… II. ①若… ②方… III. ①石油炼制-机械设备-系统建模  
②石油炼制-机械设备-系统仿真 IV. ①TE96

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 314895 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号  
邮编:100020 电话:(010)59964500  
发行部电话:(010)59964526  
<http://www.sinopec-press.com>  
E-mail:press@sinopec.com  
北京柏力行彩印有限公司印刷  
全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 20 印张 475 千字  
2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 次印刷  
定价:70.00 元

## 译者序

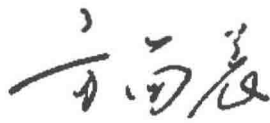
经过近百年的发展，现代炼油工业得到长足的发展。对于将原油加工成各种燃料、润滑油、石蜡、沥青等石油产品或石油化工原料的石油炼制过程，反应器是核心装置，深刻理解反应物转化为目的产物过程中发生的各种现象，描述与表征涉及多种相态、催化剂、反应器结构、催化剂添加方式等各种因素的反应系统，对于工艺流程与催化剂的设计与优化至关重要。

本书作者首先介绍原油性质、石油分离与重油改质典型工艺，接着详细阐述炼油反应器建模的通用特性，随之重点对加氢处理、催化重整和催化裂化反应器的表征与建模进行详实论述。尤为重要的是，作者通过实验研究、小试、工业装置运行数据对反应器建模与仿真结果进行验证，因而具备更强的实用性。

本书由中国石化抚顺石油化工研究院负责组织编译，力求使读者对炼油催化反应及其反应器的描述、建模与仿真有较为全面、系统的了解，对化工与工艺工程师、研究人员和石油化工从业人员有所裨益。

特别感谢中国石化出版社的大力支持以及中国石化抚顺石油化工研究院张英、马艳秋等同志对本书付出的辛劳。

翻译也是一次学习的过程，因水平和专业知识有限，译文定有错误和不妥之处，敬请读者指正。



2016年11月

# 原著前言

反应器是化工工艺的核心, 深刻理解反应物转化为目的产物过程中发生的各种现象, 对于工艺开发及优化至关重要。特别是在炼油工业中, 除反应器以外, 其他的操作单元(分离、加热、冷却、泵输等)依序或同时进行, 而且各个单元相互连接, 因此, 反应器设计失当和操作失误可能导致整套装置停工, 甚至导致整个炼厂停产, 造成生产和效益损失。因此, 非常有必要全面了解在反应器设计中起关键作用的基本要素, 如反应器尺寸和优化操作条件。

石油炼制过程所用反应器结构复杂, 建模和设计非常困难。因为在炼油反应器中, 各种组成及性质不同的石油组分发生转化, 反应系统涉及多种相态、催化剂、反应器结构、催化剂的连续添加方式等各种因素, 这些都使得反应器建模成为一项富有挑战性的任务。此外, 成百上千种反应组分遵循不同的反应途径, 且相互竞争催化剂的活性中心, 更增加了反应动力学表达式和反应器模型的复杂性。

多年来, 已有多本关于反应器各方面研究的优秀教材出版, 涉及化工反应器设计、化学反应动力学模型、反应机理、化学反应工程、反应器放大等。各本教材涉及的模型复杂水平差别较大, 从理论反应模型(如  $A \rightarrow B$ )、简单动力学模型(如指数模型,  $-r_A = kC_A^n$ ), 以及用于理想反应器设计的积分方程模型(如 PFR、CSTR), 到使用一组微分方程求取质量和能量平衡的复杂催化反应系统模型。然而, 这些教材并未详细介绍各种不同的反应器和反应动力学模型以及这些模型用于实验室反应装置和工业装置仿真模拟的实例。而且, 大多数教材没有讨论在炼油工业用于石油馏分转化的典型反应器建模问题, 也未描述此类反应器模型。

《炼油催化反应器的建模与仿真》一书旨在介绍反应器建模领域各个重要研究方向取得的最新进展, 重点论述炼油工业所用反应器建模方面的进展。解释并分析催化反应器稳态建模和动态模拟的各种方法, 对热力学、反应动力学、工艺变量、工艺流程及反应器设计等反应器建模与仿真中涉及的各个方面进行讨论, 利用直接从实验室和工业装置获得的数据对模型进行验证。本书力求成为化学及工艺工程师、计算化学工程师及建模师、催化研究人员和石油工业从业人员的重要参考书, 还可作为化学反应工程课程的教科书或相关课程的辅助教材。

本书共分 5 章, 每章末尾都给出了本章引用的参考文献。共计引用和讨论了大约 500 篇参考文献, 涵盖了绝大多数现已公开发表的炼油反应器建模方面的文献。第 1 章深入介绍了炼油行业相关的专题, 主要包括石油性质、分离过程、馏分改质和重油加工等几个方面; 还简要介绍了各种转化和分离工艺, 并给出轻、中、重质不同原油的详细实验数据。

第 2 章全面阐述炼油反应器的建模过程, 重点介绍反应器型式、理想流动模型偏

差、动力学模型建立方法、模型参数的估算以及反应器模型的分类与描述。对于每一种反应器模型,均给出基本方程表达式,并列出这些方程的优缺点。本章还提出了一种通用的反应器模型,依此进行简单推导,即可得到此前公开报道过的各种反应器模型。

第3章专题阐述催化加氢处理反应器的建模。前两节着重介绍加氢处理反应器的主要特性,如反应器特点与分类、过程变量、工艺流程(急冷系统、反应器内构件)等,以及加氢处理基本原理(化学反应、热力学、动力学和催化剂等)。第三节介绍加氢处理反应器的建模方法,给出了实验室和工业反应器的建模与仿真实例,涵盖不同催化剂颗粒形状、稳态操作、集成急冷系统的反应器、动态模拟以及并流、逆流操作方式的影响等方面的内容。

第4章专题探讨催化重整反应器的建模问题。前两节介绍催化重整概述、工艺类型、工艺变量和过程基本原理。第三节阐述催化重整反应器的建模过程,包括重整动力学模型开发进展,采用小型绝热反应器实验和工业半再生重整反应器仿真对模型的验证以及原料所含苯前驱体对实验室和工业重整反应影响的模拟等,重点阐述了利用反应器模型预测其他工艺参数的过程。

第5章由 Maya-Yescas 博士执笔,阐述了流化催化裂化反应器的建模与仿真。前两节介绍催化裂化工艺概述、反应机理、转移现象、热力学和动力学等内容。第三至第七节对以下内容进行了详细探讨:用于估算动力学参数的实验室和工业反应器的流程模拟,用于确定反应控制步骤的流程模拟,稳态模拟,动力学参数放大模拟,反-再系统模拟,非均相烧焦过程及其副反应模拟,以及再生器的能量平衡模拟。其余章节阐述了催化剂提升管建模、控制单元仿真、中试装置及工业装置仿真等内容。

每章都提供了详细的反应器模型预测的试验数据及对比结果,并提供了建立每种反应器模型和动力学模型所需的全部参数和详细数据,使读者可采用自身熟练掌握的流程模拟软件,进行反应器模拟、优化和设计。

本书重点详解了炼油催化反应器的建模过程,采用实验室和工业数据验证模型的可靠性,并提供了稳态和动态模拟的详细结果。相比以往的化学反应工程教材,本书更加注重反应器模型的实用性,笔者期望该书能快速成为反应器建模与仿真研究领域的领先教材。

特别感谢墨西哥 Michoacana 大学化学反应工程专业教授 Rafael Maya-Yescas 博士执笔撰写本文第5章,对于这些年来在本书筹备过程中付出大量努力的我的全体硕士、博士和博士后研究生们,深表感谢。

Jorge Ancheyta

# 作者简介

Jorge Ancheyta

1989 年墨西哥国立理工学院 石油化工工程专业学士

1993 年墨西哥国立理工学院 化学工程专业硕士

1997 年墨西哥国立理工学院 烃资源管理、规划和经济学专业硕士

1998 年墨西哥大都会自治大学和伦敦帝国学院 博士

1999 年法国里昂高等物理化学电子学院-法国国家科学研究中心 催化工艺工程实验室  
博士后

2008~2010 年 法国卡昂大学催化及光谱化学实验室 访问学者

2009 年 伦敦帝国学院访问学者

Ancheyta 博士从 2003 年起就职于墨西哥石油研究院 (IMP), 目前是项目研发的学科带头人。从 1992 年起, Ancheyta 博士作为墨西哥国立理工学院化学工程及采掘工业系教授, 讲授本科及研究生课程。2003 年起, Ancheyta 博士开始参与指导墨西哥石油研究院博士后研究生项目。到目前为止, Ancheyta 博士共计指导完成了 100 余篇的本科、硕士和博士论文, 还指导过多名博士后。

Ancheyta 博士主要从事炼油催化剂、反应器及动力学模型以及催化裂化、催化重整、中间馏分油加氢精制和重油加工等工艺技术的研发与应用工作。Ancheyta 博士作为第一作者或合作者申请和出版了大量的专利和著作, 约发表了 200 余篇科研论文。Ancheyta 博士被墨西哥政府授予最高级别 (三级) 的国家研究员称号, 当选墨西哥科学院院士。Ancheyta 博士还担任了多种国际性学术期刊的特邀编委: 《Catalysis Today》、《Petroleum Science and Technology》、《Industrial Engineering Chemistry Research》、《Energy and Fuels》、《Chemical Engineering Communications》、《Fuels》。Ancheyta 博士还担任了多次国际性会议的主席, 以及多本权威学术期刊的编委会成员。

# 目 录

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| 第1章 石油炼制 .....            | ( 1 )  |
| 1.1 石油的性质 .....           | ( 1 )  |
| 1.2 原油评价 .....            | ( 2 )  |
| 1.3 分离过程 .....            | ( 7 )  |
| 1.3.1 原油预处理：脱盐 .....      | ( 7 )  |
| 1.3.2 常压蒸馏 .....          | ( 8 )  |
| 1.3.3 减压蒸馏 .....          | ( 9 )  |
| 1.3.4 溶剂抽提和溶剂脱蜡 .....     | ( 10 ) |
| 1.3.5 脱沥青 .....           | ( 10 ) |
| 1.3.6 其他分离工艺 .....        | ( 10 ) |
| 1.4 馏分油改质 .....           | ( 12 ) |
| 1.4.1 催化重整 .....          | ( 12 ) |
| 1.4.2 异构化 .....           | ( 13 ) |
| 1.4.3 烷基化 .....           | ( 14 ) |
| 1.4.4 叠合 .....            | ( 15 ) |
| 1.4.5 催化加氢处理 .....        | ( 16 ) |
| 1.4.6 流化催化裂化 .....        | ( 17 ) |
| 1.5 重油加工 .....            | ( 19 ) |
| 1.5.1 重油性质 .....          | ( 19 ) |
| 1.5.2 重质原料的改质工艺 .....     | ( 21 ) |
| 第2章 炼油工艺反应器建模 .....       | ( 35 ) |
| 2.1 反应器描述 .....           | ( 35 ) |
| 2.1.1 固定床反应器 .....        | ( 36 ) |
| 2.1.2 浆态床反应器 .....        | ( 40 ) |
| 2.2 与理想流动模型的偏差 .....      | ( 41 ) |
| 2.2.1 理想流动反应器 .....       | ( 41 ) |
| 2.2.2 反应器内部温度梯度 .....     | ( 43 ) |
| 2.2.3 反应器内部质量梯度 .....     | ( 45 ) |
| 2.2.4 润湿效应 .....          | ( 50 ) |
| 2.2.5 壁面效应 .....          | ( 54 ) |
| 2.3 动力学建模方法 .....         | ( 57 ) |
| 2.3.1 传统集总模型 .....        | ( 57 ) |
| 2.3.2 基于连续混合物的动力学模型 ..... | ( 67 ) |

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| 2.3.3 结构导向集总模型及单事件模型 .....     | ( 68 )  |
| 2.4 反应器建模 .....                | ( 69 )  |
| 2.4.1 反应器模型的分类和选择 .....        | ( 69 )  |
| 2.4.2 反应器模型的描述 .....           | ( 72 )  |
| 2.4.3 广义反应器模型 .....            | ( 102 ) |
| 2.4.4 模型参数的估计 .....            | ( 117 ) |
| 参考文献 .....                     | ( 125 ) |
| <b>第3章 加氢处理反应器建模</b> .....     | ( 137 ) |
| 3.1 加氢处理工艺 .....               | ( 137 ) |
| 3.1.1 HDT 反应器特点 .....          | ( 137 ) |
| 3.1.2 工艺变量 .....               | ( 143 ) |
| 3.1.3 其他过程因素 .....             | ( 149 ) |
| 3.2 加氢过程基本原理 .....             | ( 156 ) |
| 3.2.1 反应化学 .....               | ( 156 ) |
| 3.2.2 热力学 .....                | ( 157 ) |
| 3.2.3 动力学 .....                | ( 160 ) |
| 3.2.4 催化剂 .....                | ( 167 ) |
| 3.3 反应器建模 .....                | ( 169 ) |
| 3.3.1 催化剂颗粒形状的影响 .....         | ( 169 ) |
| 3.3.2 稳态模拟 .....               | ( 174 ) |
| 3.3.3 配备急冷段的工业 HDT 反应器建模 ..... | ( 178 ) |
| 3.3.4 动态模拟 .....               | ( 184 ) |
| 3.3.5 逆流操作的反应器建模 .....         | ( 190 ) |
| 参考文献 .....                     | ( 197 ) |
| <b>第4章 催化重整建模</b> .....        | ( 201 ) |
| 4.1 催化重整过程 .....               | ( 201 ) |
| 4.1.1 概述 .....                 | ( 201 ) |
| 4.1.2 催化重整工艺类型 .....           | ( 203 ) |
| 4.1.3 工艺参数 .....               | ( 204 ) |
| 4.2 催化重整过程基本原理 .....           | ( 205 ) |
| 4.2.1 反应化学 .....               | ( 205 ) |
| 4.2.2 热力学 .....                | ( 206 ) |
| 4.2.3 动力学 .....                | ( 207 ) |
| 4.2.4 催化剂 .....                | ( 212 ) |
| 4.3 反应动力学 .....                | ( 213 ) |
| 4.3.1 动力学模型的发展 .....           | ( 213 ) |
| 4.3.2 小试试验验证动力学模型 .....        | ( 223 ) |
| 4.3.3 工业半再生重整反应器模拟 .....       | ( 226 ) |
| 4.3.4 原料中苯前驱体影响的模拟 .....       | ( 230 ) |

|                                  |              |
|----------------------------------|--------------|
| 4.3.5 用模型预测其他工艺参数 .....          | (233)        |
| 参考文献 .....                       | (235)        |
| <b>第5章 流化催化裂化反应器的建模与仿真 .....</b> | <b>(237)</b> |
| 5.1 引言 .....                     | (238)        |
| 5.1.1 工艺描述 .....                 | (238)        |
| 5.1.2 炼油厂 FCC 装置的地位 .....        | (239)        |
| 5.1.3 产品分馏和气体回收 .....            | (239)        |
| 5.1.4 常规产品收率和质量 .....            | (240)        |
| 5.2 催化裂化反应机理 .....               | (240)        |
| 5.2.1 传递现象、热力学以及反应类型 .....       | (240)        |
| 5.2.2 原料与产品集总 .....              | (242)        |
| 5.2.3 更多的详细机理 .....              | (243)        |
| 5.3 动力学参数的模拟估算 .....             | (243)        |
| 5.3.1 实验室级反应器的实验数据 .....         | (243)        |
| 5.3.2 工业运转数据 .....               | (247)        |
| 5.4 模拟确定反应速率控制步骤 .....           | (248)        |
| 5.5 提升管反应器稳态操作模拟 .....           | (249)        |
| 5.6 动力学因子的放大模拟 .....             | (252)        |
| 5.7 再生器的建模 .....                 | (254)        |
| 5.7.1 非多相烧焦过程模拟 .....            | (254)        |
| 5.7.2 多相烧焦过程副反应模拟 .....          | (260)        |
| 5.7.3 再生器的能量平衡模拟 .....           | (264)        |
| 5.8 催化剂汽提过程建模 .....              | (265)        |
| 5.9 FCC 装置控制模拟 .....             | (266)        |
| 5.9.1 数学背景 .....                 | (266)        |
| 5.9.2 再生器的可控性 .....              | (268)        |
| 5.9.3 部分燃烧模式再生器的控制技术 .....       | (275)        |
| 5.10 技术改进和提高 .....               | (283)        |
| 5.10.1 原料预处理的影响 .....            | (283)        |
| 5.10.2 中试装置仿真 .....              | (294)        |
| 5.10.3 硫平衡 .....                 | (299)        |
| 5.11 结语 .....                    | (303)        |
| 参考文献 .....                       | (305)        |

# 第 1 章 石油炼制

## 1.1 石油的性质

石油是现代社会最重要的消耗品，它不仅可作为运输燃料，而且可用于生产塑料、油漆、化肥、杀虫剂、药品及其他产品。石油的精确组成因产地不同而有较大差别，但石油组成元素的变化范围却很窄。石油的主要组成元素是碳和氢，还含有少量的硫、氮、氧和金属元素(表 1.1)。石油或原油是由深埋在地下的动植物残骸经几百万年高温高压作用久而久之所形成的，通常显黑色，因含有少量的硫、氮和金属等化合物而具有特殊性气味。

表 1.1 石油的典型元素组成

| 元 素 | 质量分数, % | 元 素 | 质量分数, % |
|-----|---------|-----|---------|
| 碳   | 84~87   | 氮   | 0.1~2   |
| 氢   | 11~14   | 硫   | 0.5~6   |
| 氧   | 0.1~0.5 | 金属  | 0~0.1   |

世界范围内的原油品质变化(如近年来重质原油产量增加)，迫使炼厂重新配置原油加工流程，或设计建造新型专用于重质原油加工的炼厂(如将各种重油含量较高的原油进行调兑后再用于加工)。这些重质原料油的特征是杂质含量较高(如硫、金属、氮、沥青)、馏分油产率较低，使得重质原油要比轻质原油更难加工。

表 1.2 和表 1.3 对比了几种不同原油的性质，从表中可清晰看出，轻、重原油的性质有显著差异。重质原油的特点是 API 比重指数低、杂质含量高和馏分油产率低，而轻质原油的质量则相对好很多。通常认为，API 比重指数越低(原油越重，API 比重指数越低)，杂质含量就越高，馏分油产率就越低。因此，重油加工工艺与轻油加工工艺有着很大的不同。换言之，若不对某些装置进行调整甚至完全改变现有炼厂加工流程的话，加工轻质原油的炼厂将不能加工 100%重质原油。

表 1.2 几种不同类型原油的性质

|                                                 | 超轻原油     | 轻质原油     | 重质原油    | 超重原油    |
|-------------------------------------------------|----------|----------|---------|---------|
| API 比重指数                                        | >50      | 22~32    | 10~22   | <10     |
| 烃含量, %                                          |          |          |         |         |
| 沥青                                              | 0~<2     | <0.1~12  | 11~25   | 15~40   |
| 胶质                                              | 0.05~3   | 3~22     | 14~39   |         |
| 油                                               | —        | 67~97    | 24~64   |         |
| 杂质, %(质量分数)                                     |          |          |         |         |
| 总硫                                              | 0.02~0.2 | 0.05~4.0 | 0.1~5.0 | 0.8~6.0 |
| 总氮                                              | 0~0.01   | 0.02~0.5 | 0.2~0.8 | 0.1~1.3 |
| 镍和钒/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )(质量分数) | <10      | 10~200   | 50~500  | 200~600 |

表 1.3 几种不同产地原油的性质

| 原 油             | 拉格拉沃 | 伊斯姆斯   | 玛雅    | Lloydminster | 阿萨巴斯卡 |
|-----------------|------|--------|-------|--------------|-------|
| 产地              | 法国   | 墨西哥    | 墨西哥   | 加拿大          | 加拿大   |
| API 比重指数        | 43   | 33.34  | 21.31 | 15.0         | 8.0   |
| 硫, %(质量分数)      | —    | 1.46   | 3.57  | —            | 1.25  |
| 氮, %(质量分数)      | —    | 0.1467 | 0.32  | 4.30         | 7.95  |
| 正庚烷不溶物, %(质量分数) | 4    | 1.65   | 11.32 | 12.9         | 15.0  |

轻质原油富含轻馏分油,而重质原油富含渣油。然而,因 API 比重指数和产地不同,原油的组成可能有很大差异。原油的物理性质和精确的化学组成因产地而异。表 1.4 列出了几种原油重组分中饱和分、芳香分、胶质和沥青质含量(SARA)的定性数据。沥青是石油中组成结构最为复杂的杂质,主要由含少量杂原子的稠环芳烃和痕量的镍和钒组成。沥青的典型定义为:石油、渣油或含沥青的原料中不溶于低沸点烃(如正戊烷或正庚烷)但溶于苯(或其他芳烃溶剂)、二硫化碳和氯仿(或其他的含氯的烃类溶剂)的黑、褐色的粉末状固体。沥青分子通常含有五元或六元以上的杂环,这些分子往往被可溶质(所有的溶于正庚烷且与沥青结构不同分子)和胶质包裹。

表 1.4 石油物理性质及 SARA 分析

| 物理性质 |             |     |     |      |
|------|-------------|-----|-----|------|
| 饱和分  | 可<br>溶<br>质 | 非极性 | 低密度 | 低芳香性 |
| 芳香分  |             | ↓   | ↓   | ↓    |
| 胶质   |             | ↓   | ↓   | ↓    |
| 沥青质  |             | ↓   | ↓   | ↓    |
|      |             | 高极性 | 高密度 | 高芳香性 |

石油的黏度、密度、沸点和颜色等性质的变化范围较宽,而大多数石油样品的元素组成都在较窄范围内改变。金属更倾向于在重组分(沥青)中富集,饱和分和芳香分中的含量相对较低。原油的沥青质含量越高,往往其金属含量也越高。然而,金属钒含量的增加不与镍含量呈同步增加趋势。轻质原油仅含有痕量的氮和硫,重质原油和超重质原油中硫和氮含量会显著增加。

## 1.2 原油评价

原油评价是通过各种实验、分析方法确定原油的物理和化学性质。原油评价的重要应用如下:

- ① 提供原油的详细实验数据,帮助炼厂确定原油加工的适应性;
- ② 预测原油可否满足目的产品产率、质量及产量等生产要求;
- ③ 确定加工该种原油能否满足环保及其他标准要求;

④ 帮助炼厂确定装置操作调整方案, 制定产品生产计划时间表, 以及审查未来的加工风险;

⑤ 为工程公司设计炼油装置提供详细的原油分析数据;

⑥ 帮助炼厂制定原油定价机制, 以及可能由于原油中杂质及其他不期望发生的性质变化而引起的惩罚机制。

原油评价通过采集实验室(物理和化学性质)和中试装置(蒸馏和产品分馏)数据来表征某原油的性质。原油的常规评价在常、减压联合蒸馏装置上进行, 提供实沸点(TBP)蒸馏数据。这种间歇蒸馏方法需花费3~5天时间, 以收集足够量的馏出物用于进一步分析测试。馏出物的馏程范围通常根据炼厂的生产目的加以分类。表1.5列出了国际上原油评价中最普遍采用的馏程划分范围。

表 1.5 原油评价的典型馏程范围

| TBP 馏程范围/℃ | 馏分油    | TBP 馏程范围/℃ | 馏分油   |
|------------|--------|------------|-------|
| 初馏点~71     | 直馏轻石脑油 | 316~343    | 直馏柴油  |
| 71~177     | 直馏中石脑油 | 343~454    | 轻减压蜡油 |
| 177~204    | 直馏重石脑油 | 454~538    | 重减压蜡油 |
| 204~274    | 喷气燃料   | 减压 538℃ 以上 | 减压渣油  |
| 274~316    | 煤油     |            |       |

不同类型的原油评价方法给出的评价报告, 其所涉及的实验数据的信息量也有很大区别。一些评价方法的实验报告包含作为催化重整(石脑油)原料和作为催化裂化(柴油)原料的馏出物产率及性质, 其他的一些原油评价报告可能还提供了润滑油和/或沥青等额外数据。原油评价至少应包括原油蒸馏曲线(典型采用 TBP 蒸馏曲线)和相对密度曲线。

最完整的原油评价报告应包括原油全馏分及各种馏程范围馏出物的实验数据, 通常需包括 TBP、相对密度和硫含量曲线。表1.6列出了几种墨西哥原油评价结果, 其 API 比重指数变化范围为 10~33°API。API 比重指数用来测量石油液体与水的相对密度(如比较与水密度的高或低)。API 比重指数没有单位, 通常以“度”来表示。API 比重指数与相对密度的换算关系为:

$$\text{API 比重指数} = \frac{141.5}{\text{SG}_{60}^{\text{F}}} - 131.5 \quad (1.1)$$

原油评价报告中至少提供三个温度下的黏度数据, 可据此计算其他温度下样品的黏度。通常所采用的测定样品黏度的温度为 15.5℃、21.1℃和 25℃。如果在上述温度下无法测定样品的黏度, 则需将样品加热, 在更高的温度下测定其黏度, 如表1.6中所示 API 比重指数为 10~13 的原油所采用的黏度测定温度。只要已知三个温度下的黏度数据, 即可在双对数坐标(Log10)中以黏度对温度制图, 求出其他温度下的黏度数据, 如图1.1所示。

表1.6中列出的墨西哥原油的特性因数( $K_{\text{UOP}}$ 或  $K_{\text{Watson}}$ )的变化范围为 11.5~12.0。特性因数  $K$  值不是试验测量值, 而是通过公式(1.2)计算得出的计算值:

$$K = \frac{\sqrt[3]{\text{MeABP}}}{\text{SG}_{60}^{\text{F}}} \quad (1.2)$$

式中, MeABP(兰金度)为根据蒸馏曲线计算的样品平均沸点。

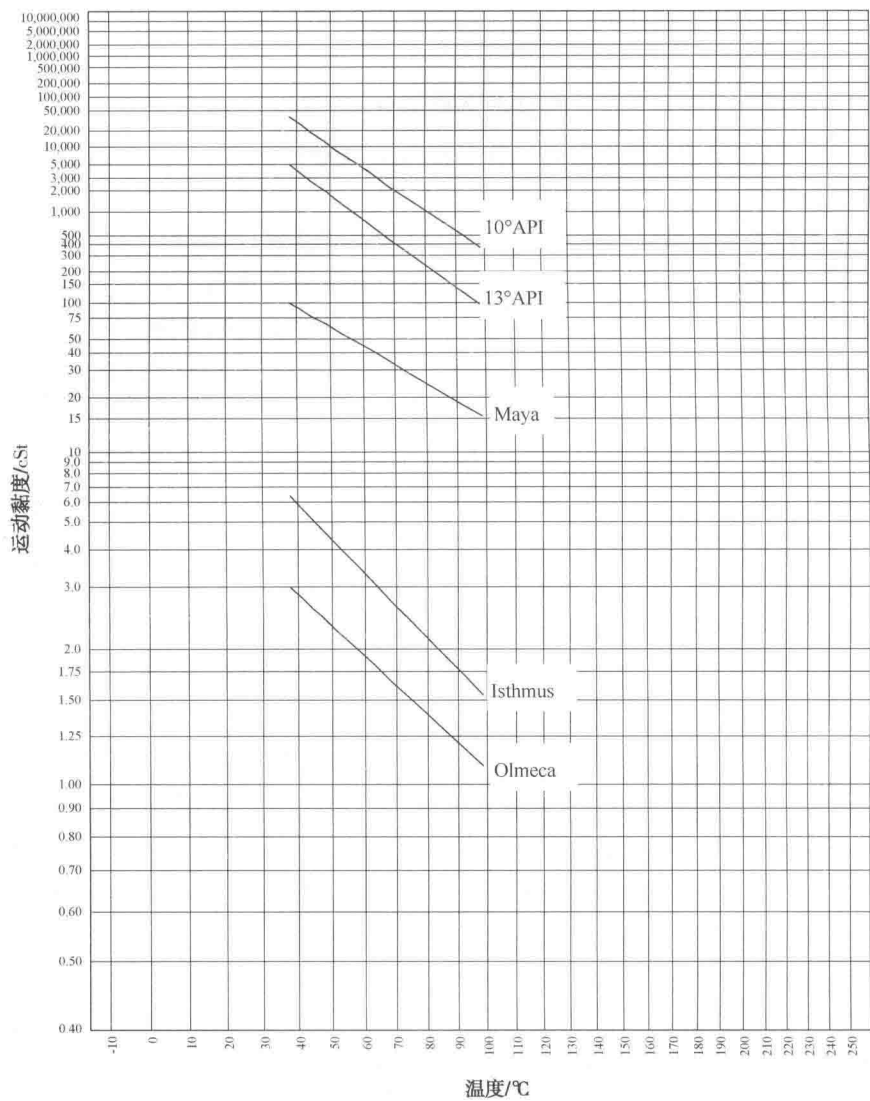


图 1.1 几种墨西哥原油的运动黏度

表 1.6 几种墨西哥原油的评价结果

|                 | ASTM 方法 | 墨西哥原油  |        |        |        |        |
|-----------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                 |         | 10°API | 13°API | 玛雅     | 伊斯姆斯   | Olmeca |
| 相对密度(60°F/60°F) | D-1298  | 1.0008 | 0.9801 | 0.9260 | 0.8584 | 0.8315 |
| API 比重指数        | D-287   | 9.89   | 12.87  | 12.31  | 33.34  | 38.67  |
| 运动黏度/cSt        | D-445   |        |        |        |        |        |
| 15.5℃           |         | —      | —      | 299.2  | 16.0   | 5.4    |
| 21.1℃           |         | —      | —      | 221.6  | 12.5   | 4.6    |
| 25.0℃           |         | —      | 19646  | 181.4  | 10.3   | 4.1    |
| 37.8℃           |         | —      | 5102   | —      | —      | —      |
| 54.4℃           |         | 7081   | 1235   | —      | —      | —      |

续表

|                          | ASTM 方法 | 墨西哥原油   |         |        |        |         |
|--------------------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|
|                          |         | 10° API | 13° API | 玛雅     | 伊斯姆斯   | Olmecca |
| 60. 0℃                   |         | 4426    | —       | —      | —      | —       |
| 70. 0℃                   |         | 2068    | —       | —      | —      | —       |
| 特性因数( $K_{\text{UOP}}$ ) | UOP-325 | 11. 50  | 11. 60  | 11. 71 | 11. 95 | 12. 00  |
| 倾点/℃                     | D-97    | +12     | 0       | —      | -33    | -39     |
| 兰氏残炭, %( 质量分数)           | D-524   | 20. 67  | 16. 06  | 10. 87 | 4. 02  | 2. 10   |
| 康氏残炭, %( 质量分数)           | D-189   | 20. 42  | 17. 94  | 11. 42 | 4. 85  | 2. 76   |
| 水和沉积物, %( 质量分数)          | D-4007  | 1. 40   | 0. 10   | 0. 20  | <0. 05 | <0. 05  |
| 总硫, %( 质量分数)             | D-4294  | 5. 72   | 5. 35   | 3. 57  | 1. 46  | 0. 99   |
| 盐含量( 磅/千桶)               | D-3230  | 744. 0  | 17. 7   | 15. 0  | 4. 1   | 3. 9    |
| 硫化氢/( mg/kg)             | UOP-163 | —       | —       | —      | 44     | 59      |
| 硫醇/( mg/kg)              | UOP-163 | —       | —       | —      | 65     | 75      |
| 总酸值/( mgKOH/g)           | D-664   | 0. 48   | 0. 34   | 0. 30  | 0. 61  | 0. 46   |
| 总氮/( $\mu\text{g/g}$ )   | D-4629  | 5650    | 4761    | 3200   | 1467   | 737     |
| 碱氮/( $\mu\text{g/g}$ )   | UOP-313 | 1275    | 1779    | 748    | 389    | 150     |
| 正庚烷不溶物, %( 质量分数)         | D-3279  | 25. 06  | 18. 03  | 11. 32 | 1. 65  | 0. 68   |
| 甲苯不溶物, %( 质量分数)          | D-4055  | 0. 41   | 0. 20   | 0. 11  | 0. 09  | 0. 11   |
| 金属含量/( $\mu\text{g/g}$ ) | 原子光谱    |         |         |        |        |         |
| 镍                        |         | 94. 2   | 83. 2   | 53. 4  | 8. 9   | 1. 6    |
| 钒                        |         | 494. 0  | 445. 0  | 298. 1 | 37. 1  | 8. 0    |
| 总金属合计                    |         | 588. 2  | 528. 4  | 351. 5 | 46. 0  | 9. 6    |
| 氯含量/( $\mu\text{g/g}$ )  | D-808   | 86      | 10      | 4      | 10     | 9       |

若  $K>12.5$ ，则表明该样品主要为石蜡基原油；而若  $K<10.0$ ，则表明该样品中的芳香分含量较高。特性因数是由相对密度和平均沸点两个物理参数组成的复合常数，用于判断原油的化学组成。表 1.7 列出了特性因数与样品本质的详细对应关系。特性因数还与其他因素有关(如黏度、苯胺点、相对分子质量、临界温度、烃含量)，因此，可根据这些性质估算样品的特性因数。

表 1.7 石油烃类型和特性因数的关联关系

| 特性因数 $K$      | 石油烃类型   | 特性因数 $K$      | 石油烃类型   |
|---------------|---------|---------------|---------|
| 12. 15~12. 90 | 石蜡基     | 10. 50~10. 90 | 芳香基-环烷基 |
| 11. 50~12. 10 | 环烷基-石蜡基 | 10. 00~10. 45 | 芳香基     |
| 11. 00~11. 45 | 环烷基     |               |         |

沥青质通常指正庚烷不溶物，但从严格意义上来讲，沥青质含量应采用正庚烷不溶物

(HIs)和甲苯不溶物(TIs)的质量分数之差来表示。表 1.6 列出的  $10^{\circ}\text{API}$ 、 $13^{\circ}\text{API}$ 、玛雅、伊斯姆斯和 Olmecca 原油的沥青质含量(质量分数)分别为 24.65%、17.83%、11.21%、1.56%和 0.57%。

图 1.2 给出几种墨西哥原油的 TBP 蒸馏曲线,从图中可清晰看出,API 比重指数越大,蒸馏体积收率也就越高[如 Olmecca 原油( $38.67^{\circ}\text{API}$ )馏出收率(体积分数)高达 88.1%,而  $10^{\circ}\text{API}$  原油仅为 46%]。图 1.3 和图 1.4 分别示出了几种不同原油的 API 比重指数和硫含量随馏分油平均体积收率变化的关系。同轻质原油相比,重质原油的馏分油 API 比重指数更低,硫含量更高。

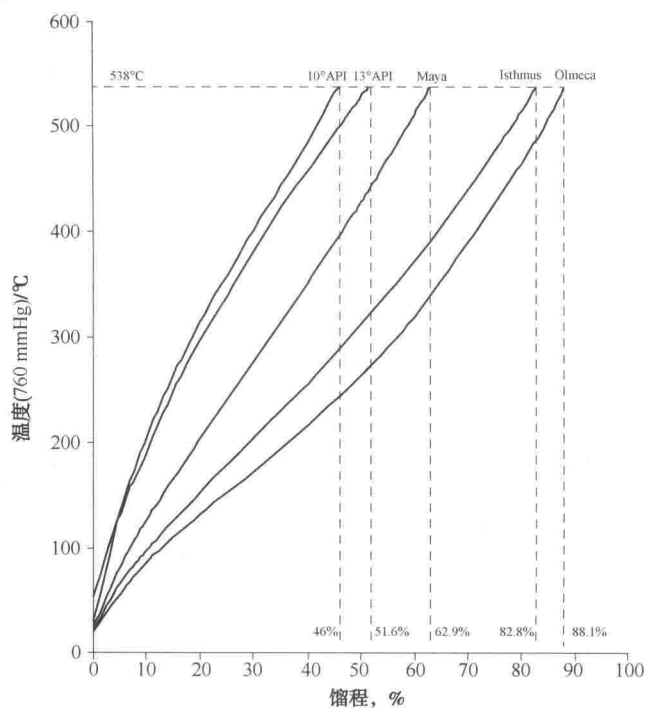


图 1.2 几种不同墨西哥原油的实沸点蒸馏曲线

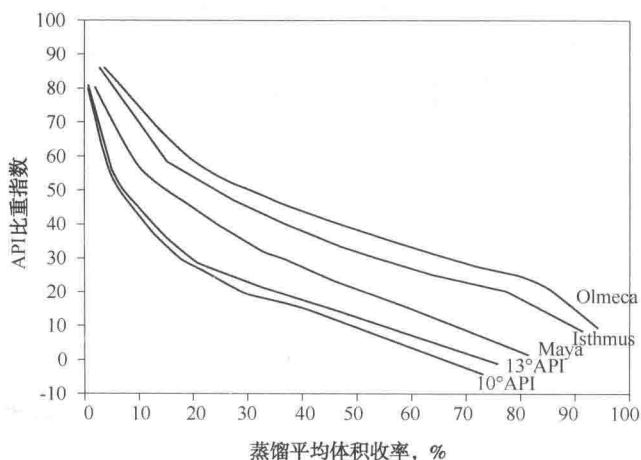


图 1.3 API 比重指数随馏分油平均体积分数的变化关系

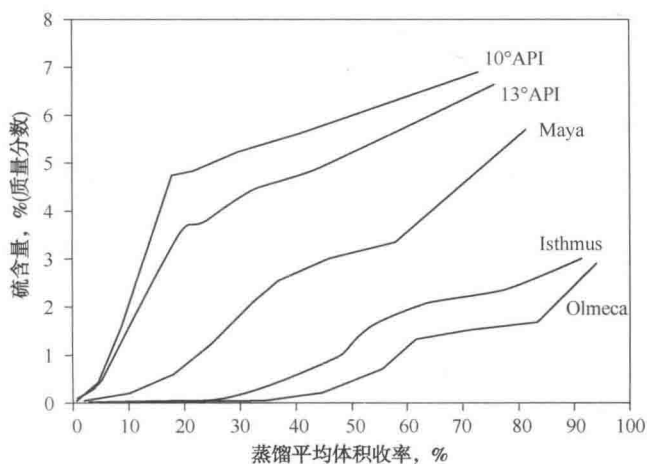


图 1.4 硫含量随馏分油平均体积分数的变化关系

## 1.3 分离过程

### 1.3.1 原油预处理：脱盐

脱盐是炼厂原油分离工艺的第一道工序(位于常压蒸馏之前), 见图 1.5。该工序的主要目的是通过大幅降低原油中的盐含量, 预防下游管线及设备被腐蚀和污染。脱盐通常作为原油蒸馏装置的一个组成部分, 因为需要常压蒸馏装置的某些馏出物为脱盐工艺供热。

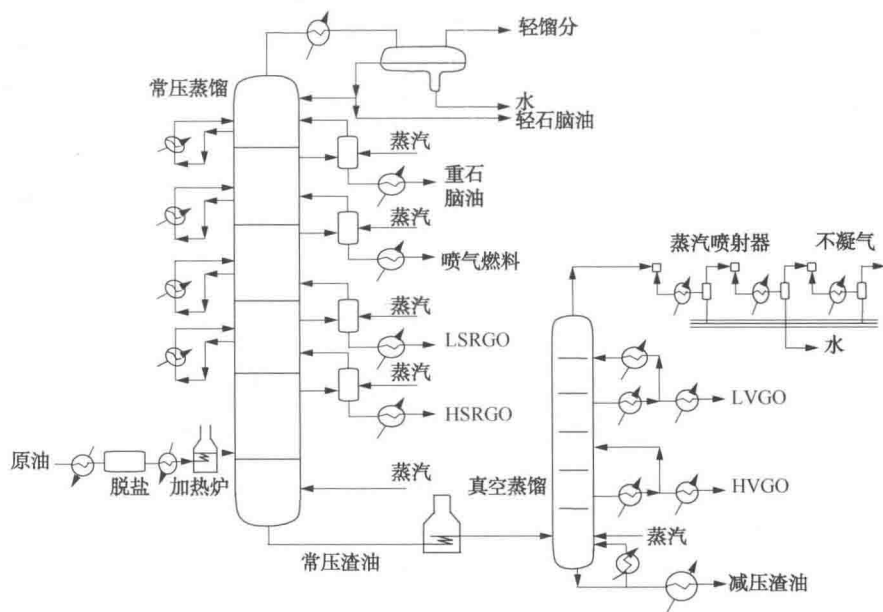


图 1.5 脱盐及常减压蒸馏