

高硫原油加工

梁朝林 编著



中國石化出版社

高硫原油加工

梁朝林 编著

内 容 提 要

本书简单介绍高硫原油的储量、开采量情况,以及油、气中硫化物的检测分析技术;讨论了国内外各种加工工艺路线或工艺组合,并介绍了一些大企业为适应加工高硫原油而进行改扩建的成功做法;分析讨论了加工高硫原油时对常减压蒸馏装置、催化裂化装置、延迟焦化装置、加氢处理装置的影响因素及对策;介绍了用高硫原油馏分油生产优质润滑油基础油,用减压渣油生产优质高等级道路沥青的成功做法;介绍了轻质油品、炼厂气脱硫、制硫的各种新技术;讨论了高硫原油减压渣油生产石油焦、沥青的技术经济效益,酸性气回收制硫磺的出路及炼油设备的腐蚀与防护。

本书参考了大量的最新的有关高硫原油加工技术各方面的资料,取材方面着重先进、实用,注意技术与经济联系,避免过多的理论叙述与分析。

本书读者对象主要是石油加工行业中的工程技术人员,同时也可作为高校石油化工类专业师生的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

高硫原油加工/梁朝林编著.
—北京:中国石化出版社,2000.12
ISBN 7-80164-036-5

I. 高… II. 梁… III. 含硫原油-石油炼制 IV. TE62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 79816 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)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

中国石化出版社照排中心排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 10.25 印张 261 千字 印 1—3000

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月第 1 次印刷

定价:20.00 元

序

我国的炼油工业，是在大庆油田发现和开发之后迅速发展起来的。大庆原油是极优质的低硫、低碳原油，它的深加工以催化裂化和焦化为主，重油催化裂化技术问世后，又大量采用了重油催化裂化技术。后来发现的胜利油田（除孤岛原油外），其原油含硫虽为 1.0%，但减压渣油含硫仅 1.7%，用加工低硫原油的工艺加工，并没有困难。

随着国民经济的迅速增长，也随着国际贸易的迅速发展，我国开始加工进口原油，数量逐年增长。中东原油储量大，产量大，是未来加工进口原油的主要来源。中东原油虽非都是高硫，但主要部分是高硫原油。因此，加工高硫原油的需要日益增长。国内已加工过一些高硫原油，还要扩大，极需有一本介绍加工高硫原油的书。

广东石油化工高等专科学校石油化工系主任梁朝林副教授有志于写这样一本书，他年富力强，有较好的理论基础和外语水平，是有条件写好这样一本书的，我深为兴奋，十分赞成。

书成以后，我阅读了大部分章节，觉得内容丰富翔实，可以推荐给国内炼油的同行们，遂为作序。

李普庆

2000 年 4 月 7 日

19 世纪中叶后石油资源较大量的发现,开拓了能源利用的新时代。到 20 世纪中叶,石油在一次能源消费构成中超过了煤炭,成为世界能源供应的主力,极大地推动了交通运输和现代炼油化工等相关产业的发展,对促进世界经济繁荣和发展起到强大的作用,对人类文明进步作出了极大贡献。

我国主要原油均属低硫原油,在过去自给自足时期,原油的含硫问题不是主要矛盾。近年来,进口中东含硫、高硫原油与日俱增,20 世纪末达到总加工量的 20% 以上,预计 10 年后会超过 40%,原油平均硫含量也将从目前的 1.0% 左右升至 1.5% 以上。加工中东含硫、高硫原油将成为沿海、沿江各炼油厂的首要任务。

因此,较为系统地介绍和探讨高硫原油的性质特点与分析方法、各种加工工艺路线、对主要加工装置的影响对策、石油产品的精制利用、环境保护等方面的技术情况,对指导炼油生产,提高加工技术水平就很有必要。国内外对高硫原油加工的各个方面都开展了许多研究,但往往是就某一问题而做,资料散乱而不系统。目前,国内尚无系统介绍和论述高硫原油加工技术方面的专著。将有关高硫原油加工技术的研究成果和成功的生产经验的各种文献资料综合起来,分门别类,使读者花较少的时间获得尽可能多的相关技术信息,就是编写本书的目的。

第 1 章简单介绍了原油种类的划分,世界原油、特别是高硫原油的储量、产量,以及高硫原油中含硫化合物的类型、组成分布等情况。

国外加工高硫原油的工艺路线、组合形式多样,各有优缺点。根据我国炼油厂现有的装置构成,经济合理地选择加工流程,充分利用现有装置,以取得最好的加工效益,是一个重要的课题。为此,第 2 章对高硫原油加工的各种工艺路线、组合进行了探讨。

加工高硫原油,首先碰到的问题就是硫腐蚀与防护。第 3 章对高硫原油加工过程中常见的各种腐蚀类型、状况、机理,以及应采取的措施进行了分类介绍。

原油常减压蒸馏是石油加工的龙头装置,因此在第 4 章简单介绍了如何根据进口高硫原油的性质特点,及考虑对下游加工装置的影响去选择适合本装置的加工方案。

催化裂化是我国炼油厂中的重要装置,加工高硫原油的馏分油或掺渣油对其有着重要影响,如对催化裂化反应产物的分布、汽油质量的影响,这些在过去不被人们重视,但现在都需要加以充分认识,并寻求对策。这就是第 5 章的内容。

从最轻的石脑油到最重的减压渣油,加氢精制、加氢处理、加氢裂化的技术都已成熟,并且各具特色。在第 6 章论述了加氢脱硫工艺的热力学、动力学等问题,介绍了多种多样的加氢脱硫、加氢裂化工艺。

加氢过程的催化剂种类繁多,发展很快,为此,专辟第 7 章予以介绍。

高硫原油的馏分油和渣油生产高档润滑油也有其特色。第 8 章在传统工艺的基础上,结合加氢技术的发展,就其工艺路线、技术经济及应注意的问题进行了初步探讨。

在高硫原油加工过程中,最大的难点是高硫原油的减压渣油加工处理。若能提高高硫减压渣油加工的适应能力,也就相对地提高了整个炼油厂高硫原油加工的灵活性。因此在第 9 章中

专门讨论如何加工高硫渣油以及其相应产物的利用途径。

高硫原油经非加氢工艺加工得到的液体或气体石油产品，其硫含量都会大大超过世界燃油新标准。因此，气体石油产品脱硫化氢、汽油与煤油脱硫醇、柴油脱硫的技术应用广泛。第10章对加氢脱硫与非加氢脱硫的各种技术进行较深入的讨论。传统的氧化法、碱洗(或醇胺法)法，由于其投资少、操作简单而仍在采用。虽然加氢脱硫可使产品收率与其他质量指标都得到提高，但其投资及操作费用也较高。微生物脱硫新技术在炼油工业中的应用可能在21世纪二三十年得以实现，届时可能和加氢脱硫工艺相辅相成。

加工高硫原油，处理酸性气中重要的一步是脱硫、制硫。此外，由于各厂加工高硫原油量逐年增多，副产品硫磺也将堆积如山。硫磺的利用也是人们关注的问题。这些都在第11章中有所反映。

硫含量是原油及其产品中一个重要的指标，也是石油产品及其转化排放气体中必须严格控制的指标，分离、分析硫化物种类、含量对改善石油加工过程及研究提高油品质量都具有重要意义。因此，在第12章中介绍了原油及石油产品中硫化物的分离、分析与监测技术，对常用方法的检测原理、过程、效果、优缺点等作了论述和比较，并提出了应优先选用的方法。

在高硫原油加工过程中，不可避免地会产生大量的含硫废水、废气(主要是含硫废烟气)。炼油厂为改善自身的环境，必须进踊步减少污染物的排放量及排放浓度。这一方面技术进展迅速，在13章中作了较多的介绍。

早在1997年10月提出编写《高硫原油加工》时，就得到中国石化出版社邓春森室主任、黄志华编辑的热情肯定和鼓励；茂名石化公司原总工程师、教授级高级工程师李普庆先生对编写提纲作了初审；在编写过程中查阅参考了大量的科技文献，书末所列只是其中一部分，还有许多非公开出版发行的技术交流资料；我校石油加工专业吴世逵、程丽华两位老师为本书的资料整理及图表制作提供了大力帮助；完成书稿后，李普庆先生仔细审阅，提出了许多宝贵的修改意见，并为之作序；最后，还得到中国石化出版社黄志华编辑的热情帮助。编著者对此仅致以衷心的感谢。

由于高硫原油加工技术发展很快，涉及的知识面又非常广泛，而编著者的知识和经验有限，书中难免有错误和欠妥之处，敬请各位同行、读者指正。

梁朝林

2000年3月

第1章 概述	(1)
1.1 高硫原油的划分	(1)
1.2 世界原油的储量、产量、分布及加工情况	(1)
1.3 高硫原油中硫在不同组分中的分布	(4)
1.4 含硫物质对石油及其产品物性的影响	(7)
第2章 高硫原油的加工工艺路线	(9)
2.1 我国加工进口高硫及含硫原油的情况	(9)
2.2 国外加工高硫原油的路线	(10)
2.3 国内加工中东高硫原油工艺组合	(17)
第3章 炼油设备的腐蚀与防护	(21)
3.1 硫的腐蚀与防护	(21)
3.2 防腐蚀的新材料、新技术	(29)
第4章 对常减压蒸馏装置的影响及对策	(35)
4.1 加工高硫原油对蒸馏装置的影响及对策	(35)
4.2 蒸馏装置主要设备的选材对比	(36)
第5章 对催化裂化的影响及对策	(40)
5.1 催化裂化原料的来源、硫含量及类型硫分布	(40)
5.2 原料油含硫对催化反应的影响	(42)
5.3 对催化裂化装置主要工艺参数的影响及对策	(46)
5.4 硫对催化裂化设备、环境腐蚀的影响	(50)
第6章 重油、渣油加氢脱硫及加氢裂化	(52)
6.1 加氢脱硫及加氢裂化反应过程的热力学、动力学	(52)
6.2 减压馏分油加氢裂化	(56)
6.3 渣油加氢脱硫	(59)
6.4 渣油加氢裂化	(66)
第7章 加氢过程的催化剂	(71)
7.1 加氢过程的催化剂种类及硫的影响	(71)
7.2 新型加氢催化剂的发展	(76)
第8章 高硫原油生产优质润滑油基础油	(79)
8.1 油品性质、组成及性能关系	(79)
8.2 高硫原油生产润滑油基础油的工艺	(82)
8.3 生产高质量润滑油基础油的新工艺	(88)
8.4 加氢技术生产润滑油基础油的工业情况	(89)
8.5 用中东高硫原油生产润滑油基础油应注意的几个问题	(92)

第9章 高硫原油减压渣油的加工	(95)
9.1 延迟焦化装置加工高硫原油的减压渣油	(95)
9.2 高硫石油焦的利用	(99)
9.3 高硫原油减压渣油对制取优质沥青的影响及对策	(105)
第10章 轻质石油产品及气体的脱硫精制	(112)
10.1 轻质油品的低硫化	(112)
10.2 轻质油品脱硫技术	(115)
10.3 炼厂气脱硫技术	(120)
10.4 石油生物脱硫技术及其应用前景	(123)
第11章 硫的回收与利用	(127)
11.1 硫的回收	(127)
11.2 尾气处理	(130)
11.3 硫回收及尾气处理技术的工业应用	(132)
11.4 硫的利用	(136)
第12章 含硫化合物的分离、分析与监测	(138)
12.1 各种类型含硫化合物的分离分析技术回顾与分类	(138)
12.2 液体油品硫含量分析技术	(140)
12.3 气体硫含量分析技术	(142)
12.4 大气含硫监测	(143)
第13章 加工高硫原油的环境保护	(145)
13.1 高硫原油加工过程中硫的分布与去向	(145)
13.2 加工高硫原油过程中对大气的影响及控制技术	(146)
13.3 含硫污水的处理	(149)
主要参考文献	(156)

第1章 概 述

1.1 高硫原油的划分

1.1.1 原油的元素组成^[1]

世界上各油田所产原油的性质虽然千差万别，但它们的元素组成差别很小，基本上是由碳、氢、硫、氮、氧5种元素组成，而且主要是碳和氢。它们在原油中含量的一般范围如表1.1。

表 1.1 原油中各元素含量情况

元素	碳	氢	硫	氮	氧
含量范围/%	83.0 ~ 87.0	10.0 ~ 14.0	0.05 ~ 8.00	0.02 ~ 2.00	0.05 ~ 2.00

硫、氮、氧为石油中的非碳氢元素，也称为杂原子。虽然这三种元素合计在原油中的含量只有百分之几，似乎并不很多，但影响却很大。对于原油中的杂原子、特别是硫、氮，要给予充分的重视。

1.1.2 含硫原油的划分

如前所述，世界上各种原油的性质是千差万别的，究其原因是由于其化学组成和馏分组成的差异，也就是由于组成原油的分子的大小及组成的分布不同所致。对于性质和组成不同的原油，应该区别对待，在开采、储运和加工过程中都要针对其特点采用相宜的方法，以达到合理利用资源、提高经济效益的目的。原油的分类是一个很复杂的问题，常用的方法有三种：

① 美国矿务局(U.S. Bureau of Mines)原油分类法。

② 按特性因数K值分类法。

③ 按照原油的个别性质分类法。

按照原油的个别性质分类法又有相对密度分类、按硫含量分类、按蜡含量分类等三种。

本书根据硫含量分类：

① 硫含量低于0.5%称为低硫原油。

② 硫含量0.5%~1.5%称为含硫原油。

③ 硫含量大于1.5%称为高硫原油。一般将含硫2.0%以上原油称为高硫原油，结合我国加工情况，本书将硫含量大于1.5%称为高硫原油。

1.2 世界原油的储量、产量、分布及加工情况^[2]

根据美国《油气杂志》介绍，目前全球每年新探明的石油储量仍大于原油产量，石油工业前景仍看好。世界原油探明的储量、产量、含硫量、密度情况见表1.2。

由表1.2可见，全世界高硫原油的产量已达到总产量的58%，探明的石油储量中高硫原

油(中东、美洲地区)占了 81%。换言之,以后开采的原油,其硫含量将比目前增高,做好高硫原油加工的技术准备也就势在必行。

世界上主要国家 1999 年炼油能力情况见表 1.3。由表 1.3 可见,加氢裂化、加氢精制、加氢处理、加氢脱硫能力占原油总加工能力的 50%,说明处理高硫原油的加氢技术已日益受到各主要炼油国家的关注。

表 1.2 世界原油探明储量、产量情况表

地区或国家	探明储量 ^① /亿吨	石油产量 ^② /Mt·a ⁻¹	含硫 ^③ /%	°API ^④
亚太地区合计	62.45	349.8		
其中中国	34.81	160.0	0.1~0.8	24~33
西欧地区合计	27.15	316.8		
其中挪威	15.83	148.4	0.15~0.8	30~43
英国	7.56	133.0	0.2~1.1	31~40
东欧及前苏联合计	85.64	364.2		
其中俄罗斯	70.44	295.1	0.8~1.6	28~39
中东地区合计	976.99	1016.5		
其中阿布扎比	133.71	84.4	0.8~2.7	32~44
伊朗	130.09	173.1	1.3~3.5	19~44
伊拉克	163.16	132.6	1.5~3.4	16~42
科威特	136.32	81.6	1.1~2.8	27~36
沙特阿拉伯	375.63	372.5	1.9~3.0	27~40
非洲地区合计	109.41	331.6		
其中利比亚	42.78	66.8	0.1~0.9	26~52
尼日利亚	32.63	98.5	0.2~1.0	20~42
美洲地区合计	238.35	848.7		
其中墨西哥	69.36	146.6	1.5~3.0	15~47
美国	32.70	298.8	1.3~1.9	20~23
委内瑞拉	105.29	139.1	1.5~2.7	10~49
全世界合计	1500	3227.6		

① 储量统计至 2000 年 1 月。

② 产量指 1999 年。

③ 含硫量为主要油种的范围。

④ 比重指数为主要油种的范围。

表 1.3 世界主要国家炼油能力

国别	炼油 厂数	总加工能力/ Mt·a ⁻¹	装置加工能力/Mt·a ⁻¹										装置生产能力/Mt·a ⁻¹								制氢/ km ³ ·h ⁻¹
			减压 蒸馏	焦化	其它热 加工	催化 裂化	催化 重整	加氢 裂化	加氢 精制	加氢 处理	烷基化	二聚	芳烃	异构化	润滑油	含氧 化合物	焦炭	沥青	硫磺		
美国	154	827.0	391	107.2	2.98	277.8	152	71.2	89.0	448	46.8	2.97	16.0	27.3	8.98	5.51	36.1	27.8	8.75	3855	
中国	95	217.3	2.12	15.4	—	44.6	6.75	6.10	2.7	11.5	1.14	—	—	—	2.45	0.04	1.67	—	0.11	—	
前苏联	64	488.1	169	12.9	25.4	28.7	51.5	2.52	0.43	169	0.51	0.13	2.89	0.61	7.87	0.27	3.11	12.6	0.36	183	
日本	35	249.9	87.6	4.69	—	37.0	30.6	7.94	124	87.5	2.01	0.24	5.73	0.88	2.07	0.28	0.73	6.14	3.05	1530	
加拿大	22	95.58	33.0	2.11	7.25	21.8	14.6	12.8	3.56	36.9	2.68	0.85	2.05	3.30	1.12	—	0.59	7.16	0.31	499	
韩国	6	127.0	9.08	1.01	—	7.9	9.42	5.45	7.30	38.1	0.23	—	3.62	—	0.56	0.30	0.44	0.83	0.67	509	
德国	17	113.8	48.5	6.49	11.8	17.0	17.1	6.18	34.0	50.2	1.04	0.11	2.97	2.63	9.31	0.37	1.32	4.96	0.79	1542	
法国	14	95.10	40.8	—	8.18	17.6	11.4	0.77	9.69	40.7	0.79	0.26	0.26	2.95	1.98	0.18	0.26	2.41	0.31	55.9	
意大利	17	117.0	40.3	2.39	22.3	15.0	11.6	10.8	18.0	38.1	1.57	0.13	0.93	3.81	1.39	0.24	0.73	1.15	0.58	278	
英国	11	89.23	40.8	3.60	5.02	22.5	14.2	1.58	13.3	40.4	4.00	0.72	0.69	3.84	1.01	0.16	0.84	2.75	0.22	112	
巴西	13	89.20	38.6	4.17	0.48	21.2	1.03	—	85.2	3.10	0.15	—	—	—	0.98	0.28	1.30	1.56	0.28	104	
沙特	8	85.5	23.7	—	7.32	5.49	8.31	6.59	2.45	25.2	1.01	—	0.55	1.42	—	0.95	—	—	—	224	
墨西哥	6	76.25	40.1	2.17	5.3	19.5	9.72	0.93	—	37.4	5.19	—	0.73	—	0.81	0.34	—	0.30	—	36.6	
伊朗	9	58.7	40.0	—	8.31	1.50	6.90	6.99	—	9.03	—	—	—	—	0.76	—	—	2.31	0.17	337	
西班牙	10	65.8	22.7	1.56	8.02	9.12	8.46	0.75	9.57	15.9	0.60	—	1.38	0.58	0.79	0.27	0.46	2.01	0.21	178	
全世界	756	4077	1415	198	200	688	475	201	428	1407	78.6	8.17	45.0	61.0	41.1	10.7	55.6	99.6	20.5	12234	

目前我国主要进口的原油品种及其产量见表 1.4。

表 1.4 我国主要进口中东原油的性质及其产量^①

序号	地区及油种	含硫/%	°API	原油产量/Mt·a ⁻¹
1	阿联酋 MURAN	0.79	40.4	85
	阿联酋 ZAKUM	1.1	39.0	
2	迪拜 DUBAI	2.04	31.0	15.8
3	阿曼 OMAN	0.89	35.2	45
4	卡塔尔 QATAR MARINE	1.6	36.2	32
5	沙特 EXTRA LIGHT	1.19	36.4	372.5
	沙特 LIGHT	1.8	32.7	
	沙特 MEDIUM	2.45	31.8	
	沙特 HEAVY	2.92	27.5	
6	伊朗 LIGHT	1.35	33	173
	伊朗 HEAVY	1.73	30.9	
7	伊拉克 LIGHT	1.95	33.7	133 ^①
	伊拉克 MEDIUM	2.58	31.1	
	伊拉克 HEAVY	3.5	24.7	

① 伊拉克出口原油执行联合国石油换食品、药品计划。

1.3 高硫原油中硫在不同组分中的分布

1.3.1 原油中含硫化合物的类型及重要的含硫化合物

石油中的含硫化合物按性质质分时，可分为两大类：活性硫化物和非活性硫化物。

(1) 活性硫化物

在活性硫化物中，主要包括元素硫、硫化氢、硫醇等，它们的共同特点是对炼油设备有较强的腐蚀作用。此外，硫醇还有令人厌恶的臭味。

(2) 非活性硫化物

在非活性硫化物中，主要包括硫醚、噻吩、二硫化物等，它们的共同特点是对炼油设备无明显的腐蚀作用，因此称非活性硫化物。值得注意的是这些非活性硫化物热稳定性差，容易在热加工过程中受到不同程度的破坏，并转化成其他类型的硫化物。

1.3.2 原油及其馏分的硫含量和硫分布^[3]

原油中的硫含量变化范围为 0.05% ~ 14%，但大部分原油的硫含量都低于 4%，硫分布在原油所有的馏分中。石脑油的硫含量最低，随着沸点的增加，石油馏分的硫含量呈倍数递增的趋势，而随着相对分子质量的增大，石油馏分每个分子中硫原子的平均数随着沸点的升高而迅速增大。表 1.5 列出了 11 种含硫原油的总硫分布情况。由表 1.5 看出，原油中的含硫化合物主要分布在重质部分，常压重油的硫占原油硫的 90% 左右，其中减压瓦斯油(VGO) 约占 20% ~ 40%，减压渣油中的硫占原油硫的 50% 以上。可见原油中的绝大部分含硫化合物都将进入二次加工的各工艺装置中。

原油类型硫分布如表 1.6 所示。从表 1.6 的数据可以看出，原油中的含硫化合物主要由硫醚硫和噻吩组成，对大部分原油来说，元素硫、硫化氢、硫醇等对加工设备具有较强腐蚀作用的活性硫的含量较低。

表 1.5 典型含硫原油的硫分布

%

原油名称	原油	汽油		煤油		柴油		减压馏分油		减压渣油	
	硫含量	硫含量	硫分布	硫含量	硫分布	硫含量	硫分布	硫含量	硫分布	硫含量	硫分布
胜利	1.00	0.008	0.02	0.0117	0.05	0.343	6.0	0.68	17.9	1.54	76.0
伊朗轻质	1.35	0.06	0.6	0.17	2.1	1.18	15.0	1.62	16.9	3.0	65.4
伊朗重质	1.78	0.09	0.7	0.32	3.1	1.44	8.8	1.87	13.5	3.51	73.9
阿曼	1.16	0.03	0.3	0.108	1.4	0.48	8.7	1.10	20.1	2.55	69.5
伊拉克轻质	1.95	0.018	0.2	0.407	4.4	1.12	7.6	2.42	38.2	4.56	49.6
北海混合	1.23	0.034	0.7	0.414	5.2	1.14	10.2	1.62	34.4	3.21	49.5
卡塔尔	1.42	0.046	0.8	0.31	3.7	1.24	10.3	2.09	33.8	3.09	51.4
沙特轻质	1.75	0.036	0.4	0.43	3.9	1.21	7.6	2.48	44.5	4.10	43.6
沙特中质	2.48	0.034	0.3	0.63	3.6	1.51	6.2	3.01	36.6	5.51	53.3
沙特重质	2.83	0.033	0.2	0.54	2.4	1.48	4.9	2.85	32.1	6.00	60.4
科威特	2.52	0.057	0.4	0.81	4.3	1.93	8.1	3.27	41.5	5.24	45.7

表 1.6 原油的各类型硫分布(占总硫)

原油产地与名称	总硫	S	H ₂ S	RSH	RSSR	RSR(I)	RSR(II)	残余硫
美国得克萨斯州威逊	1.85	0.1	0	15.3	7.4	11.6	12.0	52.6
美国密执安州得波利法	0.58	0.0	0	45.9	22.5	0.0	3.0	28.6
美国俄克拉荷马州瓦尔玛	1.36	0.4	0	1.1	0.7	12.4	41.5	43.9
伊朗阿卡加里	1.36	0.0	0	8.5	3.4	12.8	9.6	65.7
伊拉克克利考克	1.93	0.0	0	7.9	3.5	20.9	24.6	41.0
美加利福尼亚州萨塔玛利亚	4.99	0.0	0	0.2	0.0	6.1	35.5	58.2
美国怀俄明州阿来哥巴斯	3.25	0.3	0	1.7	1.3	15.0	13.5	68.2
美国得克萨斯州斯洛塔	2.01	1.2	0	10.8	9.2	7.5	22.5	48.8
美国科罗拉多拉古来	0.76	0.0	0	0.0	0.0	7.7	20.3	72.0
美国密西西比州哈依得巴克	3.75	0.0	0	0.0	0.2	7.8	11.7	80.3

注: S—元素硫; H₂S—硫化氢; RSH—硫醇; RSSR—二硫化物; RSR(I)—烷基或环烷基硫醚; RSR(II)—噻吩及其它硫醚类; 残余硫—主要是噻吩类。表 1.9 同。

表 1.7 和表 1.8 列出了几种典型原油及其各馏分的总硫和类型硫分布的研究数据。尽管各原油的总硫含量大不相同, 但不同原油之间的类型硫分布差别不大, 噻吩类硫的主要形式是双环和三环噻吩。在渣油中, 四环和五环以上的噻吩类硫比例较高。

表 1.7 典型原油各类型硫含量及各类型硫分布

%

原油产地与名称	中东	得克萨斯州 Hendrick	得克萨斯州 Wasson	加利福尼亚州 Wilmington
总硫含量	2.64	1.23	1.73	1.49
非噻吩类硫含量	0.75	0.41	0.71	0.81
噻吩类硫含量	1.89	0.82	1.02	0.68
一环	0.03	0.02	0.04	0.09
二环	0.58	0.24	0.33	0.24
三环	0.42	0.28	0.24	0.12
四环	0.15	0.08	0.09	0.022
五环及以上	0.71	0.20	0.32	0.21
类型硫分布				
非噻吩类硫	28.4	33.3	41.0	54.2
噻吩类硫	71.6	66.7	59.0	45.8

续表

原油产地与名称	中东	得克萨斯州 Hendrick	得克萨斯州 Wasson	加利福尼亚州 Wilmington
一环	1.1	1.6	2.3	6.0
二环	22.0	19.5	19.1	16.1
三环	15.9	22.8	13.9	8.1
四环	5.7	6.5	5.2	1.5
五环及以上	26.9	16.3	18.5	14.1
合 计	100.0	100.0	100.0	100.0

表 1.8 中东原油及其馏分的各类型硫分布

%

原油及馏分名称	原 油	石脑油	喷气燃料	轻柴油	重柴油	减压馏分油	减压渣油
馏程							
初馏点		50	204	269	327	376	424
干点		204	269	327	376	424	
馏分收率	100.0	22.1	10.2	9.8	8.5	7.1	39.9
总硫含量	2.64	0.09	0.069	1.69	2.77	2.93	4.87
总硫分布	100.0	0.8	2.7	6.3	8.9	7.9	73.6
类型硫分布							
非噻吩类硫	28.2	92.2	39.1	26.0	19.9	21.8	29.2
噻吩类硫	71.6	7.8	60.9	74.0	80.1	78.2	70.8
一环	1.1	6.7	1.6	0.9	0.8	1.1	1.2
二环	22.0	1.1	59.3	52.7	26.7	27.0	17.2
三环	15.9			20.4	52.6	32.4	10.3
四环	5.7					17.7	5.7
五环以上	26.9						36.3

关于石油馏分中含硫化合物的分布情况, Karchmer 和 Ali 等人分别对伊朗 Darius 原油和沙特轻质原油的馏分油中含硫化合物分布进行了研究。表 1.9 列出了他们的研究结果。表 1.9 的数据显示, 随着石油馏分沸点的升高, 馏分中硫醇和二硫化物硫的比例迅速下降, 硫醚硫的比例先增后减, 而噻吩类硫的比例则持续增加。从炼油角度看, 非活性硫的化合物一般比活性硫的化合物更难脱除, 而原油中的硫大部分都是以硫醚类和噻吩类硫的形态存在于沸点较高的石油馏分中, 这是高硫原油加工过程中所面临的主要问题。

表 1.9 中东原油各馏分的类型硫分布(占馏分中硫)

%

原油及其馏分	馏分的硫含量	S	H ₂ S	RSH	RSSR	RSR(I)	RSR(II)	残余硫
伊朗 Darius(硫含量 2.43%)								
< 38℃	0.0100	0.00	0.00	84.00	0.00	0.00	0.00	16.00
38 ~ 110℃	0.0410	0.98	9.76	46.34	0.00	39.02	0.00	3.90
110 ~ 150℃	0.1137	3.52	7.04	50.15	7.04	27.36	2.20	2.81
150 ~ 200℃	0.1780	2.13	3.37	18.87	5.00	50.56	13.87	6.18
200 ~ 250℃	0.3650	0.00	0.00	1.26	0.63	51.51	14.24	32.35
250 ~ 300℃	1.1800	0.00	0.06	0.40	0.34	25.33	5.43	68.44
300 ~ 350℃	1.7600	0.00	0.04	0.06	0.07	19.31	7.24	73.27
沙特轻质(硫含量 1.75%)								
20 ~ 100℃	0.031	1.61	1.16	52.36	20.00	9.64	12.26	2.59
100 ~ 150℃	0.035	5.71	3.14	29.17	16.29	16.52	14.28	14.35

续表

原油及其馏分	馏分的硫含量	S	H ₂ S	RSH	RSSR	RSR(I)	RSR(II)	残余硫
150 ~ 200℃	0.095	2.10	0.05	11.16	5.05	14.55	18.95	48.14
200 ~ 250℃	0.250	0.00	0.00	1.91	0.64	18.09	22.71	56.75
250 ~ 300℃	0.720	0.00	0.00	0.50	0.08	15.70	13.60	70.06
300 ~ 350℃	0.960	0.00	0.00	0.41	0.00	14.08	10.52	

1.3.3 主要中东含硫、高硫原油性质

表 1.10 为储量、产量较大，我国正在及将来拟进口较多的几种中东原油的性质情况。

表 1.10 主要中东含硫高硫原油性质

原 油	沙特轻 Berri	沙特重 Safaniya	伊朗轻 Kharg	伊朗重 Island	伊拉克 Kirkuk	科威特 Ahmadi	阿布扎比 Zakum	迪拜 Dubai
相对密度(d_4^{20})	0.8314	0.8835	0.8520	0.8670	0.8450	0.8647	0.8181	0.8664
含硫量/%m	1.28	2.85	1.35	1.65	1.97	2.52	1.05	2.04
石脑油(<150℃)/%	16.9	11.5	15.2	15.9	20	14.8	22.2	12.9
煤油(150~235℃)								
收率/%	17.6	11	19.2	17.76	9	16.9	18.2	12.0
总硫/%	0.09	0.16	0.198	0.289	0.19	0.39	0.063	0.25
芳烃/(%)	19.9	18.9	18.0	17.8			21.7	19.2
柴油(235~343℃)								
收率/%	23.3	15.8	15.4	16.6	26.7	15.1	29.5	25
总硫/%	0.82	1.30	1.05	1.22	1.18	1.98	0.52	1.04
十六烷值	62	56	53	52		54.3	56.5	51.0
减压馏分油								
收率/%	30.8	33			23.9	26.3	17.8	
总硫/%	1.83	2.92			2.35	3.12	2.2	
减压渣油								
收率/%	11.4	28.7	50.2	49.74	20.4	26.9	12.3	50.1
总硫/%	2.88	6.0	2.40	2.55	5.30	5.11	3.06	3.0
康氏残炭/%	16.2	27.7	9.0	9.9	21	21.9	13.6	9.1
Ni + V/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	15		102	197	196	150	5.5	112

1.4 含硫物质对石油及其产品物性的影响

1.4.1 含硫物质对石油表现性质的影响

许多资料表明，原油的颜色越深、相对密度越大、粘度越高，其非烃组分的含量也就越大。

许多原油都有浓烈的刺鼻气味，显然是含有低分子硫化合物的缘故。

原油的硫含量与原油的密度、类型有密切关系。轻质石蜡基原油的硫含量一般较低，而重质环烷基原油的硫含量则较高。如北美的石蜡基原油硫含量低、密度也小；其环烷基原油硫含量相当高，密度也大。

1.4.2 含硫物质对石油产品物性的影响

含硫物质对石油产品的物性有较大的影响，如导致产品质量下降，影响使用性能，并造成机械损耗增大。

(1) 油品具有恶臭味

如汽油中含有较多的硫醇时，不仅使油品具有恶臭味，并降低尾气催化转换器反应活性，以及影响车载诊断系统(OBD)的准确性而使排放增加。

(2) 增加酸值，加剧腐蚀

石油产品中的含硫物质还会影响到油品的酸值，对机械零件产生腐蚀作用，缩短机器的使用寿命。

(3) 增加环境污染，影响净化效果

石油产品作为燃料燃烧时，其含硫化合物会转化为 SO_x 的形式排入大气，产生的部分 SO_x 还会以颗粒物(PM)的形式排出，造成自然环境的严重污染。目前对汽油车、轻重负荷柴油车的尾气排放物，尽管没有设 SO_x 的限定值，但对颗粒物(PM)却有限定。此外，硫含量高还会使汽车尾气转化器的催化剂转化率及使用寿命下降，使颗粒物(PM)排放量增加。

许多国家对石油产品和石油化工原料中的硫含量都有严格的要求，尤其对军用油品的要求更为严格。因此，许多炼油厂不得不极力采取各种精制手段，以除去油品中过多的硫化物和降低其含量，才能适应各方面的严格要求。有人说含硫物质左右着石油加工过程的产品质量和成本，看来这种说法并不过分。

第2章 高硫原油的加工工艺路线

21 世纪初,我国将进一步扩大进口原油的加工,特别是高硫原油的进口量增加最多。根据我国炼油厂现有装置构成,特别是沿海沿江的炼厂,充分利用现有装置,针对高硫原油的特性,经济合理地选择加工工艺路线,以获取最好的加工效益是一个重要的课题。

2.1 我国加工进口高硫及含硫原油的情况

2.1.1 茂名石化公司炼油厂加工高硫及含硫原油的情况

茂名石化公司炼油厂是从加工高硫、重质的阿尔巴尼亚原油开始生产的，这种原油一直炼到 1977 年。1969~1971 年炼了埃及的高硫原油，1974~1983 年加工伊拉克高硫原油和伊朗高硫原油共 400 万吨。1989 年以后大量加工进口原油，到目前为止共加工过 18 个国家的 40 种以上的原油，累计炼进口原油超过 3 亿桶，其中不少是高硫或含硫原油。

应当说明，茂名石化公司炼油厂加工高硫原油和含硫原油 37 年，都是用炼大庆原油的装置设备，只是 4 套常减压蒸馏中有 3 套能加工高硫原油，有一套加氢裂化，别的加工高硫原油的手段一概全无。加工原则是：部分炼高硫原油，大量炼含硫原油，轻质油品靠的是调合，减压渣油靠的是大量出沥青。产品 100% 合格，有些还是优质品，有些油种(如阿曼原油)炼出了国际水平。

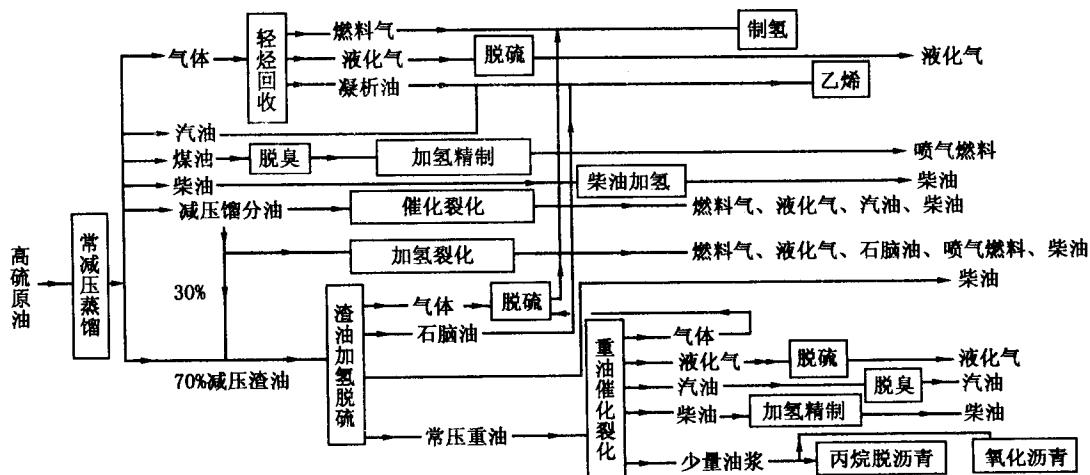


图 2.1 茂名高硫原油加工组合工艺流程

直到 1999 年年底, 茂名石化公司完成改扩建, 新增了如下装置: ① 5 Mt/a 常减压蒸馏装置一套; ② 1.2 Mt/a 重油催化裂化装置一套; ③ 2 Mt/a 渣油加氢脱硫装置一套; ④ 1.6 Mt/a 柴油加氢精制装置一套; ⑤ 0.06 Mt/a 硫磺回收装置二套; ⑥ 250 t/h 脱硫溶剂再生装置二套; ⑦ 100 t/h 污水汽提装置一套; ⑧ 60000Nm³/h 制氢装置一套; ⑨ 此外, 还有脱臭等若干系统。至此才完成了从部分炼高硫原油到能够主要炼高硫原油的转化。其工艺组合流程见图 2.1。