

炼油工艺与设备

宋天民 宋尔明 编著

LIANYOU GONGYI
YU SHEBEI



中国石化出版社

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

炼油工艺与设备

宋天民 宋尔明 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书将炼油工艺与设备相结合,以炼油工艺为主线,针对工艺讲设备,把工艺和设备融合在一起编写而成。全书以培养复合型人才为目的,突出实用性、综合性、科学性和先进性,系统地介绍了原油蒸馏、催化裂化、催化重整、加氢精制、加氢裂化和延迟焦化等石油加工方法的原理、工艺和设备。

本书可供从事炼油工艺与设备工作的技术人员、管理人员及生产一线人员阅读,也可作为石油化工类普通高校的专业基础课教材及炼油化工企业职工培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

炼油工艺与设备 / 宋天民, 宋尔明编著. —北京:
中国石化出版社, 2014. 1
ISBN 978 - 7 - 5114 - 2386 - 3

I. ①炼… II. ①宋… ②宋… III. ①石油炼制②石油炼制 - 化工设备 IV. ①TE62 ②TE96

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 302096 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:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 24 印张 605 千字

2014 年 2 月第 1 版 2014 年 2 月第 1 次印刷

定价:68.00 元

前 言

《炼油工艺与设备》是一部跨学科的科技书籍。编写本书的目的，旨在为炼油化工企业工程技术人员学习炼油工艺与设备提供一部基础性教材，使炼油化工企业工程技术人员对炼油工艺和炼油设备有必要的了解，以培养满足现代企业需要的复合型人才。本书也适合作为石油化工类普通高校的专业基础课教材。

本书编写以炼油工艺为章，依据工艺写设备，且突出介绍本章的主要设备。为避免各章通用设备重复，对各章设备作了有序安排，全书几乎涵盖全部炼油设备。

把工艺与设备融合在一起编写，有利于企业中炼油工艺工程技术人员对设备的学习和了解，也有利于炼油设备工程技术人员对工艺的学习和了解。同样，对石油化工类院校培养学生来说，有利于培养复合型人才和培养卓越工程师。

本书的编写有如下特点：

- (1) 简洁明了，通俗易懂，把庞大的两门专业知识浓缩、提炼成一门教材；
- (2) 以炼油工艺为主线，针对工艺写设备，把工艺与设备融合在一起编写是一个创新；
- (3) 注重实践和现场实际，在内容编排上突出实用性、科学性和先进性；
- (4) 为避免各章(各工艺)中通用设备的重复，精心设计了炼油设备在各章的分配比例，并注意了炼油设备的全面性。

全书共分7章：第1章石油；第2章石油蒸馏；第3章催化裂化；第4章催化重整；第5章加氢裂化；第6章加氢精制；第7章延迟焦化。本书编写引用了不少编著者的资料，在此向这些专家表示衷心感谢。同时，也真诚地感谢辽宁石油化工大学对本书编写给予的支持和帮助。

本书专业跨度比较大，将工艺与设备融合在一起编写尚属首次，书中肯定会有不妥和不当之处，敬请读者批评指正。

编 者

目 录

第1章 石油	(1)
1.1 石油组成	(1)
1.1.1 石油的元素组成	(1)
1.1.2 石油的馏分组成	(2)
1.1.3 石油的烃类组成	(3)
1.1.4 石油的非烃组成	(4)
1.1.5 石油中的微量元素	(6)
1.2 石油产品	(8)
1.2.1 石油产品分类	(8)
1.2.2 汽油	(9)
1.2.3 柴油	(13)
1.2.4 喷气燃料(航空煤油)	(18)
1.2.5 润滑油	(23)
1.2.6 其他石油产品	(27)
第2章 原油蒸馏	(34)
2.1 原油蒸馏原理	(34)
2.1.1 蒸馏	(34)
2.1.2 常压蒸馏	(37)
2.1.3 减压蒸馏	(40)
2.2 原油蒸馏工艺	(43)
2.2.1 原油脱盐脱水	(43)
2.2.2 原油脱酸	(46)
2.2.3 三段汽化蒸馏	(47)
2.2.4 蒸馏塔的工艺特征	(48)
2.2.5 原油蒸馏中轻烃的回收	(52)
2.3 原油蒸馏设备	(53)
2.3.1 管式加热炉	(53)
2.3.2 塔设备	(61)
2.3.3 换热器	(77)
第3章 催化裂化	(91)
3.1 催化裂化的化学反应	(91)
3.1.1 催化裂化的基本反应	(91)
3.1.2 正碳离子反应机理	(93)
3.1.3 石油馏分的催化裂化反应	(95)
3.1.4 重油的催化裂化反应	(96)

3.2	催化裂化工艺	(97)
3.2.1	反应-再生系统	(97)
3.2.2	分馏系统	(99)
3.2.3	吸收-稳定系统	(100)
3.2.4	能量回收系统	(101)
3.2.5	重油催化裂化	(102)
3.3	催化裂化催化剂	(106)
3.3.1	催化剂的组成	(106)
3.3.2	催化剂的物理性质	(108)
3.3.3	催化剂的性能	(110)
3.3.4	分子筛催化剂	(111)
3.3.5	催化剂的失活与再生	(113)
3.3.6	催化裂化助剂	(115)
3.4	催化裂化设备	(118)
3.4.1	反应器与再生器	(118)
3.4.2	第三级旋风分离器	(131)
3.4.3	专用阀门	(136)
3.4.4	烟气轮机	(148)
3.4.5	蒸汽轮机	(151)
3.5	催化裂化新技术	(159)
3.5.1	重油催化裂化新技术	(159)
3.5.2	多产低碳烯烃和高辛烷值汽油的技术	(161)
3.5.3	催化汽油降烯烃工艺	(163)
3.5.4	催化裂化其他技术	(165)
第4章	催化重整	(167)
4.1	催化重整的化学反应	(167)
4.1.1	催化重整的化学反应	(167)
4.1.2	化学平衡与反应热	(169)
4.1.3	热力学和动力学分析	(170)
4.2	催化重整工艺	(175)
4.2.1	重整原料及其预处理	(175)
4.2.2	催化重整工艺	(178)
4.2.3	重整芳烃的抽提	(181)
4.2.4	芳烃精馏	(183)
4.3	重整催化剂	(186)
4.3.1	催化剂的组成和种类	(186)
4.3.2	催化剂作用机理	(188)
4.3.3	催化剂的失活与再生	(189)
4.3.4	催化剂的还原和硫化	(193)
4.4	催化重整设备	(193)

4.4.1	重整反应器	(193)
4.4.2	分离机械	(198)
4.4.3	离心泵	(209)
第5章	加氢精制	(218)
5.1	加氢精制的化学反应	(218)
5.1.1	非烃类的加氢反应	(218)
5.1.2	烃类的加氢反应	(221)
5.2	加氢精制工艺	(223)
5.2.1	石脑油加氢精制	(223)
5.2.2	煤油馏分加氢精制	(231)
5.2.3	柴油馏分加氢精制	(232)
5.2.4	石蜡及特种油加氢精制	(235)
5.3	渣油加氢处理	(240)
5.3.1	渣油加氢化学反应	(240)
5.3.2	渣油加氢工艺	(244)
5.4	加氢精制催化剂	(250)
5.4.1	催化剂分类	(250)
5.4.2	催化剂组成	(251)
5.4.3	催化剂性质	(255)
5.4.4	催化剂再生	(258)
5.5	加氢精制设备	(260)
5.5.1	压缩机	(260)
5.5.2	储罐	(281)
第6章	加氢裂化	(294)
6.1	加氢裂化的化学反应	(294)
6.1.1	烷烃和烯烃的加氢裂化反应	(295)
6.1.2	环烷烃和芳烃的加氢裂化反应	(295)
6.1.3	非烃类的加氢裂化反应	(297)
6.2	加氢裂化工艺	(300)
6.2.1	单段(一段)加氢裂化工艺	(300)
6.2.2	两段加氢裂化工艺	(302)
6.2.3	串联加氢裂化工艺	(303)
6.2.4	加氢裂化新工艺	(304)
6.3	加氢裂化催化剂	(311)
6.3.1	催化作用原理	(312)
6.3.2	催化剂的组成	(313)
6.3.3	常用的催化剂	(315)
6.3.4	催化剂的活化和再生	(317)
6.4	加氢裂化设备	(319)
6.4.1	加氢反应器	(319)

6.4.2	高压螺纹锁紧环换热器	(324)
6.4.3	空气预热器	(326)
6.4.4	空冷器	(332)
第7章	延迟焦化	(339)
7.1	延迟焦化的化学反应	(339)
7.1.1	烃类的热化学反应	(339)
7.1.2	烃类的热化学反应机理	(341)
7.1.3	渣油热反应	(341)
7.2	延迟焦化工艺	(343)
7.2.1	焦化-分馏系统	(344)
7.2.2	放空系统	(345)
7.2.3	焦炭处理系统	(345)
7.3	水力除焦	(346)
7.3.1	水力除焦原理	(346)
7.3.2	水力除焦设备	(348)
7.3.3	除焦方法对比	(349)
7.4	延迟焦化设备	(351)
7.4.1	加热炉	(351)
7.4.2	焦炭塔	(353)
7.4.3	分馏塔	(353)
7.4.4	其他形式泵	(355)
7.4.5	其他专用阀门	(372)
参考文献	(376)

第 1 章 石 油

石油主要是由碳氢化合物组成的复杂混合物。关于石油形成的说法，基本上有两种：一种是有有机生成说，认为古代的动植物遗体经过许多世纪的堆积，被新岩层覆盖后，与空气隔绝，在缺氧的环境下发生复杂的物理化学变化，在地下逐渐形成石油和天然气；另一种是无机生成说，认为石油是由水和二氧化碳与金属氧化物发生地球化学反应而生成的。

石油与原油二者在含义上是有区别的，石油一词源于拉丁语 petro(岩石)与 oleum(油)，二者拼起来即石油(petroleum)。石油包括气体、液体及固体。而原油则是从地下开采出来的液体油料。按这个定义，石油包括原油、天然气、油页岩等。习惯上将石油与原油二词交换使用或相提并论。

石油不能直接作汽车、飞机、轮船等交通运输工具发动机的燃料，也不能直接作润滑油、溶剂油、工艺用油等产品使用，必须经过石油炼制加工，才能高效利用和清洁转化，获得符合质量要求的石油产品。

石油炼制工业生产的汽油、煤油、柴油等燃料与润滑油，三烯(乙烯、丙烯、丁二烯)、三苯(苯、甲苯、二甲苯)等化学工业原料，是国民经济支柱产业之一，关系到国家的经济命脉和能源安全，在国民经济、国防建设和社会发展中具有极其重要的地位和作用。

1.1 石油组成

1.1.1 石油的元素组成

石油的组成极其复杂，世界各油区所产的石油有很大差别，甚至同一油区不同油层和油井所产的石油，在组成和性质上也会有很大差别，但是石油中的元素并不很多，基本上是由碳、氢、硫、氮、氧五种元素组成，所以人们研究石油的化学组成，首先是研究石油的元素组成。表 1-1 是某些石油的元素组成。

表 1-1 某些石油的元素组成

原油产地	C/%	H/%	S/%	N/%	O/%	(C+H)/%	H/C(原子比)
大庆	85.87	13.73	0.10	0.16	—	99.60	1.90
胜利	86.26	12.20	0.80	0.41	—	98.46	1.68
大港	85.67	13.40	0.12	0.23	—	99.07	1.86
孤岛	85.12	11.61	20.9	0.43	—	96.73	1.62
辽河	85.86	12.65	—	—	—	98.51	1.75
塔里木	84.9	12.5	0.701	0.284	—	97.4	—
伊朗(轻质)	85.14	13.13	—	—	—	98.27	1.84
美国(堪萨斯)	84.20	13.00	1.90	0.45	—	97.20	1.84
俄罗斯(杜依玛兹)	83.90	12.30	2.67	0.33	—	96.20	1.75
墨西哥	84.20	11.40	3.60	—	—	—	—

从表 1-1 可以看出，在石油的组成中最主要的元素是碳和氢，占 96% ~ 99%，其中

碳占 83% ~ 87%，氢占 11% ~ 14%。其余的硫、氮、氧和微量元素总含量不超过 1% ~ 4%。少数石油中的硫含量较高，如墨西哥石油含硫 3.6% ~ 5.3%，委内瑞拉石油含硫高达 5.5%。大多数石油含氮很少，约千分之几到万分之几，只有个别石油含氮量高达 1.4% ~ 2.2%；

除碳、氢、硫、氮、氧 5 种主要元素外，在石油中还有氯、碘、磷、砷、硅等微量非金属元素和铁、钒、镍、铜、铅、钙、钠、镁、钛、钴、锌等微量金属元素，这些微量元素在石油中的含量极低，但对石油加工过程，特别是对催化加工过程影响很大。

石油中的各种元素不是以单质存在，而是以碳氢化合物的衍生物形态存在。

1.1.2 石油的馏分组成

石油是一种多组分的复杂混合物，沸点范围从常温一直到 500℃ 以上。研究石油以及将石油加工成产品，都须先将石油进行分馏，获得各种沸点范围相对较窄的石油馏分。分馏是根据各组分沸点的差别，将石油切割为若干个馏分。馏分就是一定沸点范围的分馏馏出物，例如 <200℃ 馏分、200 ~ 350℃ 馏分等。馏分的沸点范围简称为馏程或沸程。

馏分常冠以石油产品的名称，例如汽油馏分、煤油馏分、柴油馏分、润滑油馏分等，但馏分并不就是石油产品。因为馏分并没有满足石油产品的质量要求，还需将馏分进一步加工才能成为石油产品。

原油直接分馏得到的馏分称为直馏馏分，基本保留石油原来的组成和性质。一般把原油中从常压蒸馏开始馏出的温度(初馏点)到 200℃ (或 180℃) 的轻馏分称为汽油馏分或称石脑油馏分，常压蒸馏 200 (或 180) ~ 350℃ 的中间馏分称为煤柴油馏分或称常压瓦斯油(简称 GO)，常压蒸馏 >350℃ 的馏分称为常压渣油或常压重油(简称 AR)。由于原油从 350℃ 开始有明显的分解现象，所以，对于沸点高于 350℃ 的馏分，需在减压下进行蒸馏，将减压下蒸出馏分的沸点再换算成常压沸点。一般将相当于常压下 350 ~ 500℃ 的高沸点馏分称为减压馏分或称润滑油馏分或称减压瓦斯油(简称 VGO)；而减压蒸馏后残留的 >500℃ 的馏分称为减压渣油(简称 VR)。表 1-2 是国内外某些原油的馏分组成。我国原油馏分组成的特点是 VR 的含量较高，<200℃ 的汽油馏分含量较少。

表 1-2 国内外某些原油的馏分组成

原油名称	馏分组成/%			
	初馏点 ~ 200℃	200 ~ 350℃	350 ~ 500℃	> 500℃
大庆	11.5	19.7	26.0	42.8
胜利	7.6	17.5	27.5	47.4
孤岛	6.1	14.9	27.2	51.8
辽河	9.4	21.5	29.2	39.9
华北	6.1	19.9	34.9	39.1
中原	19.4	25.1	23.2	32.3
塔里木	20.71	28.07	22.37	28.85
塔河	11.97	19.46	23.42	45.15
沙特(轻质)	23.3	26.3	25.1	25.3
沙特(混合)	20.7	24.5	23.2	31.6
英国(北海)	29.0	27.6	25.4	18.0

1.1.3 石油的烃类组成

石油中的烃类包括烷烃、环烷烃和芳烃。在石油中，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。

1. 烷烃

烷烃是组成石油的基本组分之一。某些石油中烷烃含量高达 50% ~ 70%，也有一些石油的烷烃含量较低，只有 10% ~ 15%。石油中的烷烃包括正构烷烃和异构烷烃。烷烃存在于石油整个沸点范围中，随着馏分沸点升高，烷烃含量逐渐减少，馏出温度接近 500℃ 时，烷烃含量降到 19% ~ 5% 或更低。我国石油的烷烃含量一般较高。

在常温常压下，烷烃有气态、液态、固态三种状态。 $C_1 \sim C_4$ 的烷烃是气态， $C_5 \sim C_{15}$ 的烷烃是液态， C_{16} 以上的烷烃是固态。

$C_1 \sim C_4$ 的气态烷烃主要存在于石油气体中。石油气体因其来源不同，可分为天然气和石油炼厂气两类。天然气是指埋藏于地层中自然形成的气体，主要成分是甲烷，其含量大约为 93% ~ 99%，还含有少量的乙烷、丙烷、丁烷以及氮气、硫化氢和二氧化碳等，甚至还含有少量低沸点的液态烃。炼厂气是石油加工过程中产生的，主要含有气态烷烃以及烯烃、氢气、硫化氢等。石油气通常含有少量易挥发的液态烃蒸气，液态烃含量低于 100g/m³ 的石油气称为干气，含量高于 100g/m³ 的石油气称为湿气。

$C_5 \sim C_{11}$ 的烷烃存在于汽油馏分中， $C_{11} \sim C_{15}$ 的烷烃存在于煤、柴油馏分中， $C_{20} \sim C_{36}$ 的烷烃存在于润滑油馏分中。

C_{16} 以上的正构烷烃以及某些大相对分子质量的异构烷烃、环烷烃和芳烃，一般多以溶解状态存在于石油中，当温度降低时就会有一部分结晶析出，称之为蜡。按其结晶形状及来源不同，蜡又分为石蜡和微晶蜡。石蜡是从柴油及减压馏分油中分离出来的，晶形较大并呈板状；微晶蜡是从减压渣油中分离出来的，晶形呈细微状，也称地蜡。熔点在 40℃ 以下的 C_{10} 到 C_{18} 的各种正构烷烃组成的混合物称为液体石蜡。

石蜡主要由正构烷烃组成，碳原子数为 17 ~ 35，平均相对分子质量为 300 ~ 450，熔点为 30 ~ 70℃，主要分布在柴油和轻质润滑油馏分中；微晶蜡主要由环状烃组成，碳原子数为 35 ~ 60，平均相对分子质量为 500 ~ 800，熔点为 70 ~ 95℃，主要分布在重质润滑油馏分及渣油中。

蜡对油品的低温流动性影响很大，影响油品的使用性能，但蜡又是很重要的石油产品。在石油加工过程中，将蜡从油品中分离出来，既可改善油品的低温流动性，又可使有限的蜡资源得到充分利用。

2. 环烷烃

环烷烃是环状的饱和烃，也是石油的主要组分之一，含量仅次于烷烃。石油中的环烷烃主要是环戊烷和环己烷的同系物。环烷烃有单环、双环、三环和多/稠环，有的还含有芳香环。环烷烃大多含有长短不等的烷基侧链。

环烷烃在石油馏分中的含量一般随馏分沸点的升高而增多，但是在沸点较高的润滑油馏分中，由于芳烃含量的增加，环烷烃含量逐渐减少。

单环环烷烃主要存在于轻汽油等低沸点石油馏分中，重汽油中含有少量双环环烷烃。煤油、柴油馏分中除含有单环环烷烃外，还含有双环及三环环烷烃。在高沸点石油馏分中，还有三环以上的多/稠环环烷烃。

3. 芳烃(芳香烃)

芳烃是含有苯环结构的烃类，也是石油的主要组分之一。芳烃有单环、双环、三环和多/稠环，在石油中的含量通常比烷烃和环烷烃少。芳烃也大多含有长短不等的烷基侧链等官能团。有些多环芳烃具有荧光，这是有些油品能发出荧光的原因。

芳烃在石油馏分中的含量随馏分沸点的升高而增多。汽油馏分中主要含单环芳烃，煤油、柴油以及减压馏分油中都含有单环芳烃，只是随着馏分沸点的升高，侧链数目及侧链长度都增加。双环和三环芳烃存在于煤油、柴油及更高沸点馏分中。稠环芳烃主要存在于减压渣油中，其中多数含有S、N、O等原子，属非烃类。

芳烃可与硫酸等强酸发生化学反应，例如，苯及其同系物与硫酸作用生成苯磺酸，通过这一方法可从油品中分离芳烃，也可用于油品精制和石油馏分的族组成分析。芳烃与烯烃可进行烷基化反应，生产石油化工原料(如烷基苯)。芳烃被氧化生成醛和酸，进一步氧化可生成胶状物质。芳烃在镍等催化剂作用下，可进行加氢。

石油中的烷烃、环烷烃、芳烃常常是互相包含的，一个分子中往往同时含有芳香环、环烷环及烷基侧链。

1.1.4 石油的非烃组成

石油的主要组成是烃类，但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%，但石油中的硫、氮、氧不是以元素形态存在，而是以非烃化合物形态存在，它们在石油中的含量相当可观，高达10%~20%，直接影响石油加工过程及产品质量。

石油中的非烃化合物主要包括含硫、含氮、含氧化合物以及胶状-沥青状物质。

1. 含硫化合物



硫对石油加工、油品应用和环境保护的影响很大，所以，含硫量常作为评价石油的一项重要指标。

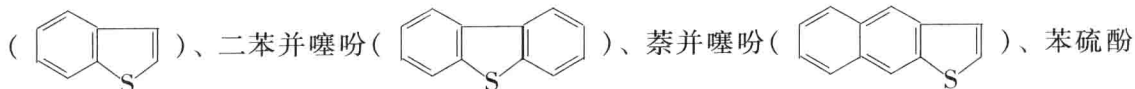
含硫化合物在石油馏分中的分布，一般随石油馏分沸程的升高而增加，其种类和复杂性也随馏分沸程升高而增加。大部分含硫化合物集中在重馏分油和渣油中。汽油馏分的硫含量最低，减压渣油中的硫含量最高。我国大多数原油中的硫约有70%集中在减压渣油中。

石油中的硫多以有机硫的形态存在，极少以元素硫存在。已经确定的有：元素硫、硫化氢、硫酸、硫醚、二硫化物、噻吩等，一般以硫醚类和噻吩类为主。此外，还有含硫和氧的化合物，如砘、亚砘和磺酸等。在胶状沥青质中还含有硫、氮和氧的更为复杂的化合物。含硫化合物按性质划分，可分为酸性含硫化合物、中性含硫化合物和热稳定含硫化合物。

酸性含硫化合物是活性硫化物，主要包括元素硫(S)、硫化氢(H₂S)、硫醇(RSH)等。原油中元素硫含量极少，硫化氢含量极少，硫醇含量也不多。

中性硫化物是非活性硫化物，对金属设备无腐蚀作用，但受热分解后会转变成活性硫化物。中性硫化物主要包括硫醚(RSR')和二硫化物(RSSR')等。硫醚是石油中含量较高的硫化物，轻馏分和中间馏分中含量都较高，往往可达该馏分含硫量的50%~70%(质量分数)。二硫化物在石油馏分中含量很少，一般不超过该馏分硫含量的10%(质量分数)，而且较多集中于低沸点馏分中。

热稳定性硫化物也是非活性硫化物，对金属设备无腐蚀作用。主要包括噻吩及其同系物，是一种芳香性的杂环化合物，包括噻吩()、四氢噻吩() 苯并噻吩



()等。它们是石油中主要的一类含硫化合物，主要存在于石油的中间馏分和高沸点馏分中。

石油中的含硫化合物给石油加工过程和石油产品质量带来许多危害。炼油厂常采用碱精制、催化氧化、加氢精制等方法除去油品中的硫化物。

2. 含氮化合物

在石油中，氮含量一般比硫含量低，通常在 0.05% ~ 0.5% 范围内。我国原油含氮量偏高，在 0.1% ~ 0.5%。氮化合物含量随石油馏分沸点的升高而迅速增加，约有 80% 的氮集中在 400℃ 以上的渣油中。我国大多数渣油集中了原油约 90% 的氮。而煤油以前的馏分中，只有微量的氮化物存在。

石油中的含氮化合物可分为碱性含氮化合物和非碱性含氮化合物两类。碱性含氮化合物是指在冰醋酸和苯的样品溶液中，能够被高氯酸 - 冰醋酸滴定的含氮化合物；不能被高氯酸 - 冰醋酸滴定的含氮化合物是非碱性含氮化合物。

在石油中，还有另一类重要的非碱性含氮化合物，即卟啉化合物。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。

3. 含氧化合物

石油中的氧含量很少，一般在千分之几范围内，只有个别地区石油含氧量达 2% ~ 3%。石油中的含氧量是从元素分析中用减量法求得的。实际上，包含了全部的分析误差，数据并不十分可靠。石油中的氧含量随馏分沸点升高而增加，主要集中在高沸点馏分中，大部分富集在胶状沥青状物质中。胶状沥青状物质中的氧含量约占原油总含氧量的 90% ~ 95%。

石油中的氧元素以有机氧化合物的形式存在，虽然在石油中的氧含量很低，但是含氧化合物的数量仍然可观。

石油中的含氧化合物包括酸性含氧化合物和中性含氧化合物，以酸性含氧化合物为主。酸性含氧化合物包括环烷酸、芳香酸、脂肪酸和酚类等，总称为石油酸。中性含氧化合物包括酮、醛和酯类等。

石油酸主要是环烷酸，而脂肪酸等含量很少。环烷酸约占石油酸含氧化合物的 90% 左右。环烷酸为难挥发的黏稠状液体，相对密度介于 0.93 ~ 1.02 之间，有强烈的臭味，不溶于水，而易溶于油品、苯、醇及乙醚等有机溶剂中。刚蒸出的环烷酸为浅黄色，经放置后会迅速变成黄色或浅琥珀色。环烷酸在石油馏分中的分布较特殊，中间馏分(沸程 250 ~ 400℃)环烷酸含量最高，低沸点馏分及高沸点重馏分中含量都较低。

环烷酸一般是一元羧酸，其环烷环数从 1 到 5，且多为稠合环系。碳数为 $C_6 \sim C_{10}$ 的低分子环烷酸主要是环戊烷的衍生物；碳数为 C_{12} 以上的高分子环烷酸，既有五元环又有六元

环，且以六元环为主，其羧基有的直接与环烷环相连，有的与环烷环之间以若干个亚甲基相连。在环烷酸中，甚至还存在环烷-芳香混合环的环烷酸。

环烷酸呈弱酸性，容易与碱反应生成各种盐类。环烷酸可与很多金属作用而腐蚀设备。低分子环烷酸因酸性较强而对设备的腐蚀性更强，特别是在酸值较大、有水存在和较高的温度下，对设备腐蚀更严重。环烷酸与金属作用生成的环烷酸盐留在油品中还将促进油品氧化。在石油加工过程中，通常用碱洗的方法将环烷酸等酸性含氧化合物除去，但是重馏分中的环烷酸在碱洗时易乳化而难以分离。

石油中分离出来的环烷酸是非常有用的化工产品。石油酸广泛用作木材防腐剂或环烷酸皂的原料。石油酸的钠盐易溶于水，是很好的水包油型表面活性剂及乳化沥青的乳化剂，也可用作油包水型原油乳状液的破乳脱水剂以及植物生长的促进剂。环烷酸的锰、钙、锌、铁、镍、钴等盐类，可作为燃料和润滑油的添加剂以及油漆催干剂。石油酸本身还可作为许多稀土金属的萃取剂。

石油中还含有脂肪酸和酚类等酸性含氧化合物以及醇、酮、醛、酯类等中性含氧化合物。酚有强烈的气味，呈弱酸性。石油馏分中的酚可以用碱洗法除去。酚能溶于水，炼油厂污水中常含有酚，导致环境污染。石油中的中性含氧化合物含量极少，是非常复杂的混合物。中性含氧化合物可氧化生成胶质，影响油品的使用性能。

4. 胶状-沥青状物质

胶状-沥青状物质是结构复杂、组成不明的高分子化合物的复杂混合物。胶状-沥青状物质大量存在于减压渣油中。原油中的大部分硫、氮、氧以及绝大多数金属均集中在胶状-沥青状物质中。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。渣油中的可溶质包括了饱和分、芳香分和胶质。采用氧化铝吸附色谱法可将渣油中的可溶质分离成饱和分、芳香分和胶质。轻质石油的胶状-沥青状物质含量在5%~10%左右，重质石油的胶状-沥青状物质含量可高达30%~40%。我国减压渣油中沥青质含量较低，大多数小于3%；而胶质的含量较高，一般为40%~50%。

胶质是不稳定的物质，在常温下易被空气氧化而缩合为沥青质。胶质对热很不稳定，隔绝空气加热到260~300℃，胶质也能缩合成沥青质。当温度升高到350℃以上，胶质即发生明显的分解，产生气体、液体产物、沥青质以及焦炭。

胶质是道路沥青、建筑沥青、防腐沥青等沥青产品的重要组成部分之一。胶质能提高石油沥青的延展性。但是，在油品中含有胶质，会使油品在使用时生成炭渣，造成机器零件磨损和输油管路堵塞。在石油加工过程中，常用精制方法脱除石油馏分中的胶质。

沥青质是石油中平均相对分子质量最大、结构最为复杂、含杂原子最多的物质。沥青质对不同溶剂具有不同的溶解度，分离沥青质所用溶剂的性质以及分离条件直接影响沥青质的组成和性质。石油中的沥青质全部集中在减压渣油中。

胶状-沥青状物质对石油加工和产品使用有一定的影响。含有大量胶状-沥青状物质的减压渣油可用来生产沥青。

1.1.5 石油中的微量元素

石油中所含的微量元素一般都在百万分级至十亿分级范围。微量元素含量虽然很少，但有些元素对石油加工过程，特别是对催化剂的活性影响很大。

石油中有几十种微量元素，目前已从石油中检测出59种微量元素，其中金属元素有45

种。我国大庆、胜利、大港等原油的成分中检测出 34 种元素。石油中的微量元素按其化学属性可划分为三类：变价金属(V、Ni、Fe、Mo、Co、W、Cr、Cu、Mn、Pb、Ga、Hg、Ti 等)；碱金属和碱土金属(Na、K、Ba、Ca、Sr、Mg 等)；卤素和其他元素(Cl、Br、I、Si、Al、As 等)。

表 1-3 列出了某些原油中微量元素的含量。表中数据表明，石油中含量最多的微量元素是钒(V)，其次是镍(Ni)，我国高升原油镍含量高达 122.5 μg/g。

表 1-3 某些原油的微量元素含量

元素	高升	王官屯	孤岛	胜利	羊三木	加利福尼亚 (美国)	利比亚	博斯坎 (委内瑞拉)	阿尔伯达 (加拿大)	伊朗(轻质)
Fe	22.0	8.2	12.0	13.0	7.0	68.9	4.94	4.77	0.696	1.4
Ni	122.5	92.0	21.1	26.0	25.8	98.4	49.1	117	0.609	12
Cu	0.4	0.1	<0.2	0.1	0.17	0.93	0.19	0.21		0.032
V	3.1	0.5	2.0	1.6	0.9	7.5	8.2	1110	0.682	53
Pb	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	—	—	—	—	—
Ca	1.6	15.0	3.6	8.9	38.0	—	—	—	—	—
Mg	1.2	3.0	3.6	2.6	2.5	—	—	—	—	—
Na	29.0	30.0	26.0	81.0	1.2	13.2	13.0	20.3	2.92	0.6
Zn	0.6	0.4	0.5	0.7	0.5	9.76	62.9	0.692	0.670	0.324
Co	17.0	13.0	1.4	3.1	3.9	13.5	0.032	0.178	0.0027	0.30
As	0.208	0.090	0.250	—	0.140	0.655	0.077	0.284	0.024	0.095
Mn	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2	1.20	0.79	0.21	0.048	—
Al	0.5	0.5	0.3	12.0	1.1	—	—	—	—	—

我国大多数原油镍含量明显高于钒含量。石油中钒、镍等微量元素的含量与石油的属性有关。一般来说，相对密度比较大的环烷基原油，其微量金属镍或钒的含量高于相对密度较小的石蜡基原油，含硫及相对密度较高的海相成油的石油含钒较多，低硫高氮及陆相成油的石油镍含量较高。

石油中的微量元素主要富集在 >500℃ 的减压渣油中，含量随着馏分沸程的升高而增加。

在原油中，钾、钠等微量元素多以水溶性无机盐类的形式存在。这些金属盐主要存在于原油乳化的水相里。在原油脱盐过程中易被脱除。镍、钒、铁、铜等微量元素以油溶性的有机化合物或络合物形式存在，这类金属在原油脱盐过程中很难除去，经过蒸馏后，大部分富集于减压渣油中。此外，还有一些微量元素可以极细的矿物质微粒形式悬浮于原油中。在经过脱盐、脱水的原油中，微量元素主要以有机化合物或络合物形式存在。

在原油的几十种微量元素中，对石油加工影响最大的微量元素有钒(V)、镍(Ni)、铁(Fe)和铜(Cu)，它们是催化裂化催化剂的毒物，在重油固定床加氢裂化过程中，也会造成催化剂失活和床层堵塞；砷(As)是催化重整催化剂的毒物；钠(Na)和钾(K)也会使催化剂

减活；在燃气透平中，燃料油中金属钒的存在会对透平叶片产生严重的熔蚀和烧蚀作用，为了延长催化剂的使用寿命和保障装置的安全运行，必须尽可能降低催化加工原料中微量元素的含量。

1.2 石油产品

1.2.1 石油产品分类

1. 石油产品分类

石油产品种类繁多、用途各异。为了与国际标准相一致，我国参照国际标准化组织 ISO 8681 标准，制定了 GB 498—1987 标准体系，将石油产品分为 6 大类，见表 1-4。各类标准又根据各自特点分成若干组。

表 1-4 石油产品分类

GB 498—1987 标准			ISO 8681 标准	
序号	类别	各类别含义	Class	Designation
1	F	燃料	F	fuels
2	S	溶剂和化工原料	S	solvents and raw materials for the chemical industry
3	L	润滑油	L	lubricants, industrial oil and related products
4	W	蜡	W	waxes
5	B	沥青	B	bitumen
6	C	焦	C	(Cokes)

2. 石油燃料

石油燃料占石油产品总量的 90% 以上，其中以汽油、柴油等发动机燃料为主。石油燃料分为四组，见表 1-5。

表 1-5 石油燃料分组

组别	燃料类型	各类别含义
G	气体燃料	主要由甲烷或乙烷，或它们混合组成
L	液化气燃料	主要由 C ₃ 、C ₄ 的烷烃、烯烃混合组成，并经加压液化
D	馏分燃料	常温常压下为液态的石油燃料，包括汽油、煤油和柴油，以及含有少量蒸馏残油的重质馏分油(锅炉燃料)
R	残渣燃料	主要由蒸馏残油组成

根据发动机工作原理不同又将馏分燃料(D组)分为 4 类，见表 1-6。

表 1-6 馏分燃料分类

类别	种类	名称	使用范围
汽油机燃料	航空燃料	航空汽油	活塞式航空发动机、快速舰艇发动机
	汽车燃料	车用汽油	汽油机汽车、摩托车、舰艇汽油发动机

类别	种类	名称	使用范围
柴油机燃料	高速柴油机燃料	轻柴油军用柴油	各种柴油机汽车及牵引机、坦克柴油发动机、拖拉机、内燃机车和舰艇柴油发动机
	中速柴油机燃料	重柴油	中速柴油机
	大功率低速柴油机燃料	船用燃料	大功率低速柴油机
喷气发动机燃料	喷气燃料	煤油型 宽馏分型 高闪点型 大密度型	涡轮喷气发动机、涡轮风扇发动机、涡轮轴发动机、涡轮螺桨发动机、桨扇发动机
锅炉燃料	锅炉燃料	舰用燃料油	舰船锅炉

不同使用场合对所用燃料提出了相应质量要求。我国主要执行中华人民共和国强制性国家标准(GB)、推荐性国家标准(GB/T)、国家军用标准(GJB)、石油和石油化工行业标准(SY、SH)和企业标准(QB)等数种。

1.2.2 汽油

汽油按其具体用途可分为车用汽油、航空汽油、洗涤汽油(属溶剂类)和启动汽油(属添加剂类)。本节主要介绍车用汽油。

1. 汽油机的工作过程

按燃料供给方式的不同,汽油机可分为化油器式及喷射式两大类。图1-1为化油器式汽油机的结构图。

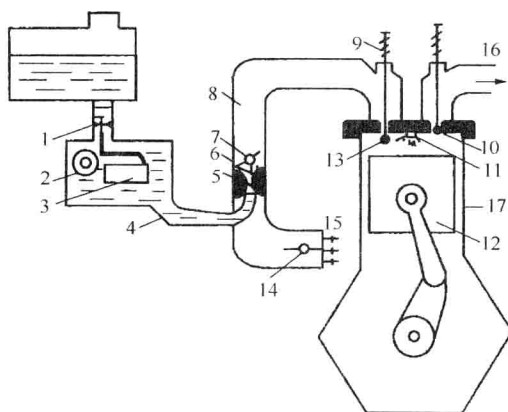


图1-1 化油器式汽油机结构图

- 1—针阀; 2—浮子室; 3—浮子; 4—导管; 5—喷嘴;
6—喉管; 7, 14—节气阀; 8—混合室; 9—弹簧; 10—排气阀;
11—火花塞; 12—活塞; 13—进气阀;
15—空气; 16—废气; 17—气缸

在气缸内,活塞所能达到的最高位置称为“上止点”,活塞所能达到的最低位置称为“下止点”。活塞由上止点移到下止点所走的距离为活塞行程,所让出的容积为气缸工作容积。活塞到达上止点位置时,活塞顶以上的容积为燃烧室的容积。活塞处于下止点位置时,活塞以上气缸的全部容积为气缸总容积。压缩比是指气缸发动机总容积与燃烧室容积之比。