



石油加工

——资源、挑战与策略

田松柏 编

SHIYOU JIAGONG
ZIYUAN TIAOZHAN YU CELUE



化学工业出版社

石油加工

——资源、挑战与策略

田松柏 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书针对石油加工领域存在的资源、环境、技术问题,从原油资源、基础研究、石油加工、石油产品与添加剂、分析测试、催化剂六个方面对最近的一些研究成果进行了归纳和总结,并对将来的发展方向进行了展望。本书内容新颖、取材丰富、技术全面、观点明确,是一本难得的技术参考书。

本书主要供石油加工领域的科技工作者参考,同时对该领域的管理人员、销售人员、实验人员也有帮助,还可作为高等院校相关专业高年级本科生、研究生和教师的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石油加工——资源、挑战与策略/田松柏编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 7
ISBN 978-7-122-20526-1

I. ①石… II. ①田… III. ①石油炼制-研究 IV.
①TE62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 083401 号

责任编辑: 傅聪智
责任校对: 吴 静

文字编辑: 王 琳
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 32 字数 848 千字 2014 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 198.00 元

版权所有 违者必究

前言

汽车工业的发展以及人类生活水平的提高,对石油产品的数量和质量提出了更高的要求。石油加工企业面临着前所未有的发展机遇,同时也承受着石油资源供应不足、加工原料劣质化程度增加、环保指标要求日益严格等多方面的压力。认真分析和研究石油资源的特点、制订应对市场复杂形势的策略、应用新的石油加工理念和技术,是炼油企业应挑战、求生存、谋发展的根本大计,也是编者出版本书的主题思想。

石油的大规模应用有力地推动了人类社会的进步,但是石油资源的有限性以及不可再生性决定了人类不可能毫无节制地使用这些资源。制订限制石油消费的政策、发展替代和补充能源对于解决石油资源短缺的问题固然重要,然而更重要的还是要充分挖掘石油的利用潜能。本书组织的文章很多反映了近几年来石油加工技术的研究进展,例如原油预处理技术、催化裂化柴油的分离和转化技术、溶剂脱沥青技术、石脑油催化裂解技术、多产优质原料和产品的加氢新技术与催化裂化新技术、烟气脱硫脱硝技术、绿色高效的石油产品添加剂技术、新材料和新催化剂生产技术等,相信这些技术对炼厂应对资源和环境的挑战有一定的促进作用。

石油加工的技术进步不仅依赖于技术人员经验的积累,而且还依赖于对石油加工中共性和个性问题的科学凝练与解决,以及对热反应和催化反应过程的深刻认识。为此本书特别组织了一些基础性研究方面的文章。其中,不同烃类和非烃类化合物尤其是多环芳烃对加工过程的影响特别值得读者关注。另外,氢是参与石油加工化学反应的重要元素,氢在催化剂上的活化行为以及氢在反应体系中的传递在本书中也有文章涉及。希望相关内容对从事和关注石油加工基础研究的科技人员有一定的参考价值。

经过一百多年的发展,无论是在催化剂方面还是在加工工艺方面,石油加工技术都取得了巨大的进步。但是,在新的能源形势面前,石油加工领域获得跨越式发展需要大胆的理论 and 实践创新。石油是由大量的烃类和非烃类化合物构成的混合物,如果能结合先进的仪器技术、计算机技术分析石油的分子组成,实现从分子水平上认识石油,就有可能实现石油分子的绿色高效利用。另外,借鉴美国提出的“材料基因组计划”的材料开发思想,加快新催化剂的开发速度,有可能生产出具有更佳性能的石油炼制催化剂。“材料基因组计划”及其对石油炼制催化剂的影响前瞻、从分子水平上认识石油组成的研究进展、石油分子水平信息的应用、烃指纹技术在石化行业中的发展和应用等文章探讨了相关的一些内容,希望能引起国内从事石油加工科学研究和规划现代炼厂未来的研究人员、管理人员的关注和兴趣。

尽管编者在论文的选题、组织、修改等方面付出了很大的努力,但由于论文涉及面广、内容丰富,加上编者的水平有限,文集可能会存在一些不妥之处,敬请广大读者批评指正。

借出版之际,感谢为本书做出贡献的所有作者,同时也感谢编者的工作单位石油化工科学研究院对本书出版给予的支持。

编者

2014年5月于北京

目 录

一、原油资源

炼厂原油的优化选择及特性分析	王小伟 (2)
原油中氯化化合物的来源、分布及化学反应	史军歌 (15)
高金属原油的成因分析	李 洋 (26)
进口澳大利亚原油的性质特点及加工建议	王 京 (31)
塔河原油性质变化及对加工方案的影响	魏宇彤 王 京 (35)
石脑油优化利用研究进展	李 金 (40)
炼厂开工原油优化选择探讨	徐以泉 张晓光 王业华 (47)

二、基础研究

石油分子水平信息的应用	王小伟 (54)
烃指纹技术在石化行业中的发展和应用	蔡新恒 田松柏 周 建 刘颖荣 刘泽龙 (67)
石油中常见多环芳烃的类型及其加氢反应	许育鹏 (77)
不同烃类化合物在催化裂化过程中转化规律的研究 进展	吴群英 达志坚 朱玉霞 田松柏 (101)
不同烃类对催化裂化生产丙烯的影响	陈 妍 达志坚 (108)
不同原料对加氢裂化中间馏分油产率与性质的影响	葛泮珠 (118)
蜡油中芳烃在不同催化剂上的加氢转化	周兴彪 (130)
减压渣油性质对其生焦性能的影响	赵瑞峰 申海平 阎 龙 王阳峰 (142)
油煤共处理中氢的来源与传递研究进展	宗士猛 申海平 王卫平 (149)
油田化学剂对石油加工过程的影响	牛鲁娜 (159)
原油混炼时的相容性问题及解决办法	王小伟 (165)
稠油掺稀后沥青质稳定性的研究	王小伟 (171)
石油酸结构与腐蚀性关系研究	章群丹 田松柏 王 京 王小伟 (177)
油罐低温腐蚀的研究进展	徐 波 (182)

三、石油加工

浅谈原油管理及预处理的理念和方法	刘小辉 韩 磊 屈定荣 兰正贵 (188)
FCC 柴油中芳烃的分离和转化技术研究进展	侯昭祥 (192)
催化裂化产品中 C ₄ 组成的调变分析	于 珊 (201)
高效溶剂脱沥青工艺研究进展	牛鲁娜 (211)
MTBE 中的硫形态及其脱硫工艺研究进展	甄 硕 (226)
重油浆态床临氢热裂化过程抑焦技术进展	杨永佳 (234)
润滑油基础油异构降凝机理及原料性质的影响	胡子煜 (244)
石脑油催化裂解技术研究进展	李福超 张久顺 (253)
多产化工原料的加氢技术	王福江 (260)

多产低碳烯烃的催化裂化工艺进展	任世宏 (266)
重质油催化裂化生产低碳烯烃工艺进展	方明月 (273)
催化还原法脱除烟气中 SO_x 和 NO_x 的研究进展	薛 峰 郭大为 毛安国 (281)
炼油厂加工劣质原油的腐蚀风险分析	刘小辉 韩 磊 邱志刚 (292)

四、石油产品与添加剂

柴油组成与低温流动改进剂感受性关系的研究进展	李 妍 (300)
黏度指数改进剂的最新研究进展	盖慧龙 (307)
柴油组分对柴油润滑性的影响	高常娟 (316)
石油加工过程阻垢剂的研究进展	史延强 (321)
石油针状焦的研究进展	张德保 范启明 (327)
纳米添加剂对润滑油性能的影响	孙文斌 (335)

五、分析测试

分子水平认识石油组成的研究进展	王小伟 (342)
重油组成分析方法的最新研究进展	张 文 (359)
石油沥青质结构分析研究进展	李 能 (369)
渣油族组成分析方法的研究进展	梁 欢 祝馨怡 田松柏 (378)
全二维气相色谱在重馏分油分析中的应用	郭 琨 周 建 刘泽龙 (385)
原油评价中润滑油潜含量评价方法及应用	康 威 王 京 (394)
原油中碱性氮含量的分布规律	李 虎 魏宇彤 (399)

六、催化剂

“材料基因组计划”及其对石油炼制催化剂的影响前瞻	宋艾罗 (404)
氢分子在钴钼系硫化物上的活化行为研究进展	胡意文 (409)
加氢脱硫催化剂中的活性相及影响因素	倪雪华 龙湘云 (437)
新催化材料用于催化重整过程的研究进展	王同济 (454)
成型活性炭制备方法的研究进展	邱 萍 (460)
连续重整催化剂研究进展	李 金 夏 鹏 (465)
催化裂化催化剂钒与镍中毒的研究进展	刘倩倩 (478)
氧化铝在催化裂化催化剂中应用进展	周 翔 (490)
FCC 待生催化剂上积炭的研究进展	曹 伟 (497)

一、原油资源

炼厂原油的优化选择及特性分析

王小伟

(中国石化石油化工科学研究院)

【摘要】 原油的性质千差万别,分别适于生产不同产品,本文通过分析石油产品的市场情况、原料构成、评价标准和原料特性等,对适于生产化工原料、燃料油、润滑油基础油和沥青的合适原油进行了讨论。

【关键词】 原油 乙烯原料 芳烃原料 燃料油 润滑油基础油 沥青

1 概述

2011年我国消费石油4.55亿吨,其中进口原油2.53亿吨,对外依存度增至55.6%。原油在炼油厂加工后主要生产燃料油(汽油、喷气燃料、柴油)、润滑油、沥青、化工原料(三烯:乙烯、丙烯、丁烯;三苯:苯、甲苯、二甲苯)及其他石油产品。在原油加工过程中原油成本占加工总成本的90%以上。为进一步降低炼制成本、降低对原油进口的依赖性,合理充分利用原油资源显得尤为重要。

由于原油性质差异很大,在生产不同石油产品时表现出的可加工性存在差别,因此,在生产目标产品前需要对不同来源、不同种类原油进行分析。若事先确定出最优化原油作为标杆,不仅可以比较不同原油的优劣,而且可以借鉴标杆原油的加工经验,减少加工难度和成本。本文通过分析不同石油产品的市场情况、原料构成、评价标准和原料特性等,试图选择出合理的标杆原油,为制定原油加工方案提供参考。

2 乙烯和芳烃原料

2.1 背景

我国2011年乙烯产量1527.5万吨,比上年增长7.4%,为仅次于美国的世界第二大乙烯生产国。乙烯行业供需两旺,2011年乙烯表观消费量从2010年的1504.7万吨进一步增至约1600万吨,再创历史新高,

乙烯自给率已大于90%。实践表明,乙烯原料费用占生产成本的80%~90%(石脑油为原料时),而且原料越重乙烯的成本越高,原料优化是生产过程中重大技术问题之一,对乙烯生产企业来说,原料的选择已成为提高乙烯收率的关键性因素。

目前我国乙烯行业使用的原料以石脑油为主(约占65%),加氢尾油(约占10%)、轻粗柴油(约10%)为辅,从表1可知乙烯原料呈逐步轻质化趋势^[1,2]。为拓展乙烯原料,也使用焦化石脑油和加氢石脑油等。芳烃产品主要是指石油化工基础原料苯、甲苯、二甲苯,由催化重整油或裂解轻油进行溶剂抽提分离得到。

表1 近10年乙烯装置原料构成变化

年份	轻烃 /%	石脑油 /%	轻粗柴油 /%	加氢裂化尾油 /%	其他 /%
2000	6.1	61.5	12.6	11.9	7.8
2005	9.5	67.1	10.7	11.1	1.6
2009	13.4	68.0	6.3	10.2	2.0

从生产过程来看,乙烯通过高温裂解制取,原料的馏分组成和化学组成对高温裂解都有很大影响,原料越轻则乙烯产率越高,原料越重则作为缩合产物的燃料油也越多。烃类热解是自由基链反应,过程比较复杂,会产生断链、脱氢、异构、环化、缩合等一系列平行和连续反应。芳烃主要由石脑油通过催化重整发生环烷烃脱氢、异构化、烷烃脱氢环化等反应生产。

对于裂解反应,从族组成的角度来看,

烷烃主要发生碳-碳键断裂的分解反应，生产低分子烷烃和烯烃是生成乙烯的目的反应。烷烃的分子量越大，热稳定性越差，分解速度也越快；分子量相同时，异构烷烃分解速度大于正构烷烃，但异构烷烃易生成丙烯。环烷烃的热稳定性比相应的烷烃好，可能产生碳-碳键的断裂和脱氢反应，生成烯烃、二烯烃和芳烃。烯烃裂解生成乙烯、丙烯，也会脱氢生成炔烃、二烯烃，进而生成芳烃。芳烃的热稳定性最好，不容易裂解，易于发生缩合反应。因此，正构烷烃是制取乙烯的理想组分；异构烷烃较差；环烷烃裂解不仅产率低，而且易转化为芳烃，进而结焦，是非理想组分。而对于重整反应，正好与之相反，原料中芳烃和环烷烃含量越高，重整效果越好。

石脑油裂解性能好坏通常用烷烃（P）、烯烃（O）、环烷烃（N）和芳烃（A）的百分含量组成来表示。当P值较大时，乙烯、丙烯、丁烯收率较大，是好的裂解原料；反之，当N、A值较大，则低级烯烃收率低，裂解汽油和燃料油收率高。一般来讲，裂解原料中芳烃含量大于10%时，乙烯收率就比较低，会有较多的焦和焦油生成，不宜作为裂解原料。重裂解原料如轻柴油、加氢裂化尾油等常用相关指数BMCI值来表征，

BMCI值越小裂解性能越好，裂解原料的BMCI值小于20时可以考虑作为裂解原料。以生产芳烃为目的的重整过程通常以60~145℃馏分为原料，用N+2A含量或芳烃潜含量来评价原料的好坏。

2.2 不同类型原油的选择

原油种类影响石脑油、轻柴油的组成，不同种类的原油石脑油收率和组成差别很大。通常按K值或关键组分来分。石蜡基原油所产石脑油是理想的乙烯裂解原料；环烷基原油的石脑油馏分中含有较多芳烃和环烷烃，不适于用作乙烯裂解原料；中间基原油介于二者之间。唐未庆^[3]将原油直馏重石脑油的65~165℃馏分链烷烃含量和N+2A含量作为依据，将原油分成裂解料型原油、过渡型原油和重整料型原油（见表2、表3）。这种分法对炼厂更具指导意义，裂解料型原油更适合炼油-乙烯组合型炼化一体化企业加工，重整料型原油更适合炼油-重整组合型炼化一体化企业加工。

表2 按原油直馏重石脑油性质的分类标准

裂解料型原油	过渡型原油	重整料型原油
$w(\text{链烷烃}) > 60\%$	$w(\text{链烷烃}) \geq 60\%$	$w(\text{链烷烃}) < 60\%$
$w(N+2A) < 46\%$	$w(N+2A) \geq 46\%$	$w(N+2A) > 46\%$

表3 部分原油按两种分类法进行分类的结果

原油	API度	石脑油(65~165℃)		按关键馏分分类	直馏重石脑油性质	按石脑油分类
		$w(\text{链烷烃})/\%$	$w(N+2A)/\%$			
尼罗	31.9	66.54	37.11	石蜡基	适合作裂解料	裂解料型
贝莱纳克	47.9	67.67	41.27	石蜡基	适合作裂解料	裂解料型
萨里尔	36.9	54.68	54.03	石蜡基	适合作重整料	重整料型
荣东	38.5	49.92	56.60	石蜡基	适合作重整料	重整料型
沙重	26.1	70.20	41.20	中间基	适合作裂解料	裂解料型
沙中	26.5	67.10	47.20	中间基	可作重整料和裂解料	过渡型
科威特	30.9	66.60	47.12	中间基	可作重整料和裂解料	过渡型
沙轻	32.3	45.30	66.10	中间基	可作重整料和裂解料	过渡型
伊重	29.8	44.80	63.80	中间基	适合作重整料	重整料型
杰诺	26.1	49.60	58.10	中间基	适合作重整料	重整料型
钱皮恩	31.4	40.35	73.58	环烷基	适合作重整料	重整料型

从表3可以看出，大部分石蜡基原油（如尼罗、贝来纳克原油等）和部分中间基原油（如沙重原油等）可划入裂解料型原

油，大部分中间基原油和所有环烷基原油可归类为重整料型原油；另有一些原油品种（如沙中、沙轻、科威特原油等）为过渡型

原油,其直馏重石脑油馏分既可作重整料又可作裂解料,不过其既不是好的重整料也不是好的裂解料,但这类原油加工方案更灵活、适应性更强。

不同产区国产原油石脑油裂解性能有所不同。我国东北油区大庆原油的馏分油裂解制乙烯性能好,属优质裂解原料;辽河原油轻油收率低,芳潜含量高,适合作重整原料。西部油田中,塔里木、准噶尔、吐鲁番、柴达木盆地所产原油的石脑油馏分链烷烃含量高,裂解制乙烯时性能较好;库西石脑油和轻柴油的乙烯和三烯收率最高,裂解性能最好,其次是吐哈、北疆、玉门、青海和长庆原油;牙哈凝析原油虽然轻油收率高,但石脑油的芳烃含量较高,不宜作乙烯原料,适宜作重整原料。鄂尔多斯盆地原油的石脑油中环烷烃含量高,适合用作重整原料^[4]。进口的哈萨克斯坦原油裂解制乙烯性能不如国内西部原油,轻油拔出率和裂解性能均一般^[5]。北疆原油属中间-环烷基原油,南疆原油属中间-石蜡基原油,应将这两种原油的直馏石脑油组分用作重整原料。西部油田不同油品和哈萨克斯坦原油裂解乙烯收率如图1所示。

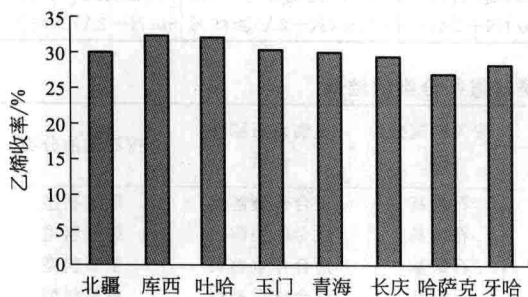


图1 西部油田不同油品和哈萨克斯坦原油裂解乙烯收率

进口原油中,根据广州石化及上海石化的经验,比较适合作乙烯裂解原料的原油有沙轻、阿曼、拉万、拉朗、沙中、穆尔班、白虎、伊斯卡兰特等。

凝析油是一种与天然气和油田气一起回收的液态烃,通常石脑油和柴油馏分含量很高,石脑油收率在60%~80%之间,柴油

收率在20%~40%之间。与原油类似,凝析油也可以分成石蜡基、中间基和环烷基,石蜡基凝析油适于作为乙烯裂解原料,中间基凝析油和环烷基凝析油可作催化重整料^[6]。

此外,随着我国乙烯生产能力的不断增长以及乙烯原料供应的日益紧张,需要从多种渠道拓宽乙烯原料来源,增加乙烯原料供应,轻烃资源、炼厂干气、焦化加氢汽柴油、煤液化产品均可以考虑作为乙烯裂解原料^[7]。

综上所述,可作为生产乙烯或芳烃原料的原油有较广的选择范围,难以选择出一种原油作为标杆,但可根据目的产物要求按一定的标准对原油进行优化选择。原油的石脑油馏分特点是重要的选择依据:含链烷烃较多的原油适宜作为乙烯原料;含环烷烃和芳烃较多的则不应该作为乙烯原料,宜通过重整制取芳烃产品。总之,应根据原油性质的不同,宜烯则烯,宜芳则芳。

3 汽柴油和喷气燃料

3.1 背景

汽油、柴油、喷气燃料消费量占原油加工量的比例较大,约占55%,主要作为发动机燃料用于交通运输,在国民生活和生产中发挥重要作用。随着环保和发动机要求越来越高,成品油标准也不断地升级。GB 17930—2011对汽油的辛烷值和硫、氧、芳烃、烯烃、苯含量等做出了限制,根据辛烷值确定汽油牌号;GB 252—2011柴油标准规定了十六烷值、硫、多环芳烃含量等指标要求,由柴油的凝点划分柴油牌号;GB 6537—2006对3号喷气燃料的冰点、烟点、组成、硫醇硫含量、硫含量等指标做出了严格规定。

汽油的辛烷值取决于化学组成。分子量相近时各族烃类辛烷值大小顺序为:芳香烃>异构烷烃和异构烯烃>正构烯烃及环烷烃>正构烷烃。含有大量芳烃、异构烷烃、烯烃等高辛烷值组分的汽油辛烷值高,直馏汽油的辛烷值一般很低。如大庆

原油的汽油馏分由于正构烷烃含量较高,其马达法辛烷值(MON)只有37;环烷基的欢喜岭原油的汽油馏分由于含芳香烃较多,MON为60,但也远远达不到成品油标准。为生产合格产品,需进行二次加工或者掺入辛烷值高的汽油,如采用催化重整的方法提高辛烷值或掺入催化裂化汽油。因此,成品汽油是由不同生产工艺所得汽油调和而成。我国汽油调和组分的大致构成为:催化裂化汽油74.1%,催化重整汽油14.6%,直馏汽油9.8%,烷基化油0.5%,醚类等1.0%。

柴油含烷烃较多时十六烷值较高,含芳烃较多时十六烷值较低,因此石蜡基原油的直馏柴油的十六烷值比环烷基原油的高,如石蜡基的大庆、华北原油的柴油馏分十六烷值接近70,而环烷基的羊三木原油的柴油馏分十六烷值不到40。此外,凝点是决定柴油低温流动性的重要指标,石蜡基和含蜡较多的中间基原油经常减压蒸馏可生产-10号、0号和10号柴油,而-35号和-50号柴油需用含蜡较少的中间基原油和环烷基原油生产,或用尿素脱蜡和加氢裂化生产。催化柴油凝点较低,但含芳烃和烯烃较多,十六烷值也较低,氧化安定性较差;焦化柴油的安定性更差,一般需加氢处理。目前成品油生产以常压蒸馏为主,还有部分催化裂化柴油和焦化柴油。

喷气燃料的主要指标冰点、烟点由化学组成决定,相对分子质量较大的正构烷烃及某些芳烃的结晶点较高,环烷烃和烯烃的结晶点较低;烟点与芳烃含量有一定的对应关系,芳烃含量越多则其烟点就越低。喷气燃料的硫含量和硫醇硫含量也是重要的控制指标。因此,喷气燃料产品主要为常减压蒸馏的直馏馏分油,此外还有加氢裂化中间馏分油。国产原油多数为低硫原油,其喷气燃料馏分通过一般简单的精制方法如白土吸附、分子筛脱硫等即可达到质量标准,有些原油的喷气燃料馏分需进行加氢精制。一般石蜡基原油的喷气燃料馏分因含有较多的正构烷烃,冰点太高,达不到指标要求;环烷基原

油的喷气燃料馏分含较多的芳烃,往往烟点过低,达不到指标要求。

3.2 不同原油的加工方案选择

汽油、柴油和喷气燃料虽可以部分通过原油常减压蒸馏获得,但其数量和品质往往达不到产品指标要求,需通过二次加工或者精制过程提高产量和质量。对不同类型的原油生产轻质燃料时,须考虑原油性质,根据其特点合理制定加工方案,或采用脱碳的方式,或采用加氢的方式,扬长避短,合理提高轻油收率,达到最大化利用资源的目的。

对于石蜡基原油,国内以大庆原油为代表,国外印尼米纳斯原油也属此类。它们蜡含量和凝点较高,硫含量低。其直馏汽油馏分辛烷值较低,需通过催化重整提高辛烷值;柴油馏分凝点较低,需通过脱蜡改善低温流动性;减压馏分甚至渣油馏分可以通过催化裂化制取轻质燃料。

国内中间基原油以胜利原油为代表,国外中东地区原油大多数也是含硫或高硫中间基原油。此类原油蜡含量较低。直馏轻质油馏分杂原子含量高,需要精制;直馏汽油芳烃含量较高,适用于催化重整。减压馏分可以用催化裂化等方法制取轻质燃料,但其链烷烃含量较低,催化裂化过程中生焦量较大。减压渣油可通过焦化实现轻质化。但对于含硫或高硫的中间基原油,必须对其直馏和催化裂化轻质产物进行加氢精制,脱硫后才能达到产品要求。

环烷基原油,如国内孤岛、单家寺原油,国外巴西荣卡多原油,大多含直馏汽油馏分少、酸值高。喷气燃料馏分密度大、冰点低、芳烃含量高,需要精制,柴油馏分度高、十六烷值低。减压馏分油含有大量芳烃,不适合用作催化裂化原料,须采用加氢裂化等方法达到轻质化的目的。

由以上分析可知,以生产汽油、柴油、喷气燃料这类轻质油为目的时不同类型的原油采用不同的加工路线可得到不同类型的合格产品,但是相对而言,杂原子含量高、密度较大的原油生产燃料油时所需的加工深度

大、工艺复杂,杂原子含量低的石蜡基原油轻质燃料油的收率较高、加工路线比较简单。

4 润滑油基础油

4.1 背景

目前世界润滑油年消费量在 3800 万吨左右,基础油年产能约 5000 万吨。相对于润滑油的消费量,基础油产量能较好地满足市场需求,甚至出现产能过剩。2011 年我国润滑油销量为 675 万吨,增长速度为 3.3%,与 2000~2010 年均 5.6% 的增速相比有所回落;润滑油基础油供应量为 430 万吨,其中中国石油、中国石化两大集团的基础油供应量占全国总消费量的 70%,预计到 2015 年润滑油需求将达 780 万吨,对基础油的需求预计为 730 万吨。国内基础油生产不能满足润滑油的生产需求,存在 200 万吨以上的缺口^[8,9]。

美国石油学会(API)对润滑油基础油进行分类(表 4),世界及我国的基础油产品结构分布如图 2 所示。从基础油的产品结构来看,国内润滑油基础油 API I 类产品所占的比例较大,API II、III 类产品所占比例较小。为满足日益严格的环保和工况要求,近年来世界范围内 API II、III 类基础油产能增长较快,“十二五”期间国内新增基础油产能全部为加氢工艺生产的 API II、III 类基础油^[10~12]。

表 4 API 基础油分类

基础油类别	饱和烃质量分数/%	硫质量分数/%	黏度指数
I	<90	和/或>0.03	80~119
II	≥90	≤0.03	80~119
III	≥90	≤0.03	≥120
IV	聚 α-烯烃油(PAO)		
V	以上 4 类以外的所有其他基础油		

不同加工工艺生产出不同质量的润滑油基础油,对原油性质的依赖性也有所不同。减压馏分油经溶剂精制、酮苯脱蜡、白土精制的“老三套”工艺生产制得 API I 类基

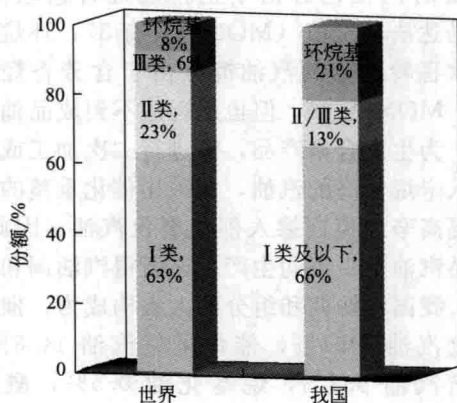


图 2 世界及我国基础油产品结构

础油,工艺过程以物理方法为主,不改变原料烃类结构,生产的基础油质量取决于原料中理想组分的含量和性质,对原油品种、性质依赖性强,目前国内基础油生产主要采用该工艺。由溶剂工艺和加氢工艺结合的组合物工艺生产 API II 类基础油,如石油化工科学研究院开发的润滑油溶剂精制和中压加氢处理相结合的 RTL 工艺,该工艺过程以化学方法为主,可以改变原来的烃类结构,受原料限制小,基础油杂质少(芳烃含量小于 10%),饱和烃含量高。API III 类基础油通常由全加氢工艺制得,所产 III 类基础油在性能上远超过 II 类基础油和 I 类基础油,尤其是具有较高的黏度指数和较低的挥发性,通过改变加氢深度可以调整装置对不同原油的适应性,对原油的选择范围较宽^[13~15]。

尽管高端基础油只能通过加氢技术生产,但是通过原油优化选择以及同高端基础油调和,“老三套”生产技术也能生产出满足市场需求的合格产品。根据预测,21 世纪采用“老三套”技术生产润滑油基础油的装置仍占较大比例,该方法优点是生产成本低、高黏度基础油产率高,而且能副产高熔点石蜡。但溶剂精制方法对原油的质量依赖性很大,并不是所有原油都可以用溶剂精制法生产润滑油基础油。

近年来,随着我国原油对外依存度逐年升高,进口原油种类多样化,但性质劣质化。由于价差因素的影响,进口的多为质量

较差的含硫或含酸原油,“老三套”装置生产基础油时有些原油生产基础油黏度指数难以达到 HVI 的标准,适合用“老三套”生产基础油的原油越来越少。对于原料油性质依赖性很大的“老三套”工艺来说,选择正确的原油生产尤为重要,应尽量选用合适的原油进行润滑油基础油的生产。因此,比较不同产地、不同种类的原油生产润滑油基础油的优劣,优选出生产润滑油基础油最佳的标杆原油,对合理判断原油生产润滑油基础油性质的好坏有重要意义。

为选择合适的原油,首先需建立判断由不同原油所产润滑油基础油好坏的标准。基础油的质量很大程度上取决于它的黏温性能、低温流动性和抗氧化安定性,基础油有黏度指数高、挥发性低、热氧化安定性好、低硫/无硫、环境友好等技术要求。API 对基础油的硫含量、饱和烃及黏度指数做出了明确规定,由表 4 可知:Ⅰ类基础油有较高的硫含量和较低的饱和烃含量;Ⅱ类基础油的硫含量和芳烃含量较低,非理想组分更少;Ⅲ类基础油要求很高的黏度指数。我国 Q/SHR 001—95 的分类见表 5。Q/SHR 001—95 对于高档润滑油产品对基础油黏度指数要求高的情况以及中低档润滑油产品对基础油黏度指数要求不高的情况均有考虑,同时还兼顾变压器油、冷冻机油等低黏度指数基础油。该分类涵盖的范围较广,但是与 API 基础油分类存在差别,只考虑了黏度指数,而没有考虑饱和烃和硫含量,即没有将 API Ⅰ类基础油和Ⅱ类基础油分开^[9,10],但总体而言黏度指数是判断润滑油基础油优劣和选择原油的重要指标参数,此外润滑油基础油馏分的收率也是一项重要指标。

表 5 Q/SHR 001—95 对我国润滑油基础油的分类

类 别	超高黏度指数 (VI≥140)	很高黏度指数 (120≤VI<140)	高黏度指数 (90≤VI<120)	中黏度指数 (40≤VI<90)	低黏度指数 (VI<40)
通用基础油	UHV	VHV	HV	MV	LV
专用基础油	UHV W	VHV W	HV W	MV W	
低凝	UHV S	VHV S	HV S	MV S	
深度精制					

4.2 大庆原油及与其他原油掺混

大庆原油是生产润滑油基础油的优质原料,润滑油馏分收率高,能生产优质的基础油并副产石蜡,采用“老三套”工艺所产基础油能达到 HVI 标准,黏度指数在 98 以上。在生产实践中,大庆原油掺混了俄罗斯原油和冀东原油后混合原油所产的基础油质量下降。对蜡油组成分析发现,冀东蜡油环烷碳含量 $C_N\%$ 和芳香碳含量 $C_A\%$ 均大于大庆蜡油,俄罗斯蜡油介于二者之间^[16]。大庆原油掺炼 8% 的含硫中间基的俄罗斯原油后性质变差,对基础油生产及质量造成较大影响,掺炼后基础油的黏度指数下降了 1~4 个单位,旋转氧弹上升了 19~47min,比色上升了 0.5 个单位,密度有所增加^[17]。朱虹^[18]分析了燕山石化润滑油基础油出现黏度指数降低、酸值升高等问题,认为 2004 年管输原油中混入俄罗斯原油和 2005 年又掺入冀东原油造成管输原油性质变化,进而导致基础油组成中烷烃含量降低、芳烃和环烷烃含量上升,这是造成这一问题的主要原因。

于梅等^[19]将俄罗斯原油与大庆原油掺混后,用实沸点蒸馏切割出 350~400℃、400~450℃和 450~500℃的馏分进行评价,结果发现俄罗斯原油的基础油黏度指数低,达不到 HVI 的指标要求,随着俄罗斯原油掺入大庆原油的比例由 6% 增加到 15%,所得混合原油基础油的质量逐渐变差。此外,作者还将苏丹原油和米纳斯原油掺到混合原油中,结果掺混苏丹原油的效果优于米纳斯原油,当俄罗斯原油、大庆原油(约含 6% 俄罗斯原油)与苏丹原油混兑比例分别为 10:40:50 和 15:35:50 时润滑油基础油性质能基本满足相应牌号 HVI 产品指标要求。

4.3 中东原油

随着国民经济的发展,润滑油市场的需求量随之增大,但大庆原油的产量有所下降,无法满足日益增长的市场需求,因此需

开展非大庆原油生产润滑油基础油的研究。根据国内外的经验,某些含硫原油可以生产出质量好的Ⅰ类润滑油基础油。石油化工科学研究院的研究表明^[20],由沙轻、伊朗等含硫原油采用传统的溶剂精制工艺生产时,沙轻原油生产的基础油与大庆原油生产的性质接近。沙轻原油是含硫中间基原油,实验室研究和与大庆原油按质量比1:1混合,用传统加工工艺可生产出符合HVI标准的基础油^[21]。但是,用沙特轻质原油采用传统加工工艺在茂名石化进行工业放大^[22],各线基础油的黏度指数均大于90,但达不到HVI标准,并且存在加工过程产品有异味、对设备有腐蚀、抽出油量大等一系列问题。

对于高硫中间基的伊朗轻质原油,常规“老三套”润滑油加工技术加工减三线 and 减渣脱沥青渣油馏分,只能得到黏度指数为86和91的基础油馏分,难以生产HVI基础油^[23]。茂名石化郑琪美等^[24]对伊朗原油采用传统工艺进行工业试验生产润滑油基础油,结果由于伊朗原油减二线及脱沥青油生产的基础油与HVI150及HVI150BS的具体指标有一定的差距,减三线、减四线基础油的黏度指数小于90。但由于伊朗原油含硫量高,生产过程中出现异味,并对设备有一定的腐蚀性。蒋晓明等^[25]将伊朗减四线(黏度指数87)和大庆减四线(黏度指数98)基础油按不同比例混合,考察混合基础油作为柴油机油的使用性能。混合后发现,随着伊朗油比例的减小,混合油的黏度指数增加,硫含量减小,氮含量增加,混合后可以弥补伊朗油黏度指数低的不足。

4.4 其他原油

我国大多数油田所产原油属于石蜡基原油,是含蜡量较高而硫、胶质、沥青质含量较低的原油,部分国产原油具备作为润滑油基础油原料的特点。张君涛等^[26,27]用青海混合原油生产润滑油基础油,对减一、减二、减三线馏分采用正序加工,对减四线和减渣馏分采用反序加工,在优化的加工方案

下生产出来的润滑油基础油和光亮油具有酸值较小、颜色较浅、黏度指数较大、烃组成中饱和烃含量较高、芳香环数较小的特点,并且所得基础油的黏度指数均达到HVI指标要求,说明低硫石蜡基的青海混合原油是生产优质润滑油基础油的理想原料。宣泽云等^[28]对广西百色的田东原油生产润滑油及石蜡进行探讨,发现田东原油生产的基础油能满足中黏度指数MVI产品指标,同时能生产较多的石蜡产品。

张学军等^[29]将产自新疆的克拉玛依原油、东疆原油、彩南原油、吐哈原油和塔里木原油用实沸点蒸馏的方法切割成350~400℃、400~450℃、450~500℃馏分后,进行了润滑油馏分酮苯脱蜡、糠醛精制、白土精制试验,发现属环烷中间基的克拉玛依原油所产基础油性质最差,东疆原油、彩南原油、吐哈原油和塔里木原油的润滑油馏分黏度指数都比较高,通过深度精制可生产各种牌号的高质量润滑油基础油,而且彩南原油质量最好。

梁成安等^[30]考察南阳原油在荆门石化装置上生产润滑油基础油的性质,结果表明南阳原油的减二线所产基础油黏度指数符合MVI指标要求,而减三线所产基础油黏度指数不能满足MVI指标要求,而且减二、减三线基础油的旋转氧弹值均达不到MVI基础油指标要求。

随着进口原油逐渐增多,研究人员考察了不同产地和国家的原油生产基础油的特性,并与大庆原油进行比较。赵江等^[31]用涠洲原油、西江原油、卡宾达原油、米纳斯原油、白虎原油的减压侧线进行了酮苯脱蜡、溶剂精制、白土补充精制的条件试验,结果表明这些非大庆原油的黏度指数大多在70~90范围内,属于中黏度指数基础油。

孙钢等^[32]对涠洲原油、卡宾达原油、米纳斯原油、西江原油等非大庆原油炼制的基础油进行了评价。非大庆原油基础油与大庆原油基础油相比,主要不同在于非大庆原油基础油的黏度指数普遍比大庆原油低基础油,一般只在80~95之间,氧化安定性与

大庆原油基础油相当,甚至稍好一些。陈树群等^[33]针对西江与尼尔 1:1 混合原油的减三线馏分,采用溶剂精制-酮苯脱蜡-白土精制工艺处理,在优化的工艺条件下,使所得基础油的黏度指数、凝点等物性达到 HVI250 指标要求的同时,基础油的收率最大。

陆纛^[34]考察了非大庆原油和不同加工工艺对润滑油基础油黏度指数的影响,指出基础油的黏度指数与原油类型密切相关。采用石蜡基的西江原油、尼尔原油、白虎原油、宾恰玛斯原油、贝莱纳克原油、萨里尔原油生产的基础油的黏度指数大于 90,有的甚至大于 95;采用石蜡基的番禺原油、陆丰原油生产的基础油的黏度指数较低,减二线基础油和减四线基础油的黏度指数在 85 左右,减三线基础油和减五线基础油的黏度指数低于 80;采用石蜡-中间基的阿曼原油生产的基础油的黏度指数大于 80;采用中间基的卡宾达原油、马西拉原油、埃斯锡德尔原油生产的基础油的黏度指数基本小于 80。

林荣兴^[35]考察了西江、阿曼、萨里尔和陆丰等不同产地原油对基础油性能的影响后,认为原油性质与基础油性质直接相关,对基础油的黏度、黏温性能以及低温性能有一定影响,链烷烃含量高则相应的基础油黏温性能好、低温性能差,芳烃含量高则相应的基础油黏温性能差,故芳烃含量少的低硫石蜡基原油和部分润滑油馏分显石蜡基特性的低硫中间基原油适合通过“老三套”工艺生产优质的基础油。

比较国内外不同产地、不同种类原油可知,有些原油生产的润滑油基础油性质与大庆原油生产的相当,国产原油中如青海原油,进口原油中如萨里尔原油,但是绝大多数原油的基础油性质比大庆原油的差。结合原油的产量和获得样品难易的因素考虑,认为将大庆原油作为标杆原油来评价不同原油生产基础油的性质优劣较为合适。

4.5 优质基础油原料的特点

大庆原油重油组分多,适合用于润滑油

基础油料的生产,蜡油馏分经溶剂精制工艺处理后可得到不同黏度的基础油料。大庆原油胶质含量及非烃组分少,有利于溶剂精制及补充精制;特别是沥青质含量较低,有利于制备优质的高黏度光亮油;但蜡含量高,需要选择合适的脱蜡深度;另外大庆原油的氮含量偏高,对生产的基础油的氧化安定性有不良影响,需要尽可能脱除^[36]。一般大庆蜡油经过精制、脱蜡及补充精制工艺,就可以得到符合 API II 类的基础油或 HVI 高黏度指数基础油^[37]。分析大庆蜡油和所得基础油的结构组成,蜡油中含有较多的链烷烃,并含有一定的环烷烃及少量的芳烃,杂原子含量较少,精制后基础油中有较多异构化程度较高的链烷烃,并含有较多长侧链的少环环烷烃以及少量轻芳烃。

化学组成决定基础油的质量,进而影响润滑油产品的性能。基础油的黏温性能、低温流动性和抗氧化安定性均与其化学组成有密切关系^[38]。正构烷烃的黏温性能最好,少环长侧链的环状烃及少分支的异构烷烃也比较好,而多环短侧链结构的烃类最差。黏度指数的高低与正异构烷烃的含量有关,研究表明黏度指数与平均烷基链长之间有明显的线性关系^[39]。基础油黏温性能也与链烷烃分子的骨架结构有关,同碳数异构烷烃的黏度指数小于正构烷烃,而且分支程度越大黏度指数越小,支链的长度增加黏度指数也会下降。

影响润滑油低温性能的主要原因是其中的正构烷烃和其他高熔点烃类的含量。Adhvaryu 等^[40]有关基础油结构组成与物性的研究表明,倾点与正构烷基和芳香环或环烷环 α 位亚甲基含量有关,正构烷烃的倾点较高,异构烷烃的倾点较低。由倾点和黏度的关系来看,带有长支链的单环烷烃也具备良好的低温性能和黏度性质。一般异构烷烃的低温性能较好,但并不是支化度越高越好,因为支化度越高的异构烷烃虽倾点低,但是随着支化度的增大黏温性质会变差,因此支化度要同时考虑基础油的黏温性能与低温性能^[41]。

就抗氧化安定性而言,饱和烃和单环芳烃含量高有利于改善抗氧化安定性,而多环芳烃含量高则不利。不同种类烃类氧化安定性有所不同:饱和烃中链烷烃的氧化稳定性优于环烷烃,而且链烷烃支链越多氧化安定性越差;环烷烃也比较稳定,但带侧链时比链烷烃稍差,多环环烷烃氧化安定性差;芳烃中单环的苯是稳定的,但烷基苯因侧链易受自由基攻击而不稳定^[42,43]。另外,含杂原子的非烃类化合物含量也有较大影响,一般认为少量的含硫化合物可起到抑制氧化的作用,而即使很少量的含氮化合物也会促进烃类的氧化。

综上所述,优质原油应该能较大产量地生产出优质的润滑油基础油,基础油的理想组分是少环长侧链的烃类以及少分支的异构烷烃;多环短侧链的烃类和正构烷烃是非理想组分,应该用脱蜡和精制等方法将其除去;非烃化合物是非理想组分,但少量的含硫化合物可改善抗氧化安定性。

5 道路沥青产品

5.1 背景

2011年我国沥青表观消费1900万吨,国产沥青1600万吨,其中中国石油、中国石化和中国海油产量共占全国沥青总产量的85.3%,进口沥青319万吨。从近3年我国沥青消费、生产和进出口情况看(表6),我国沥青基本能够自给,少量可在国际市场获取或参与国际贸易^[44]。我国沥青消费主要用于

公路建设、防水卷材、建筑防水等领域,其中用于公路建设的道路沥青约占沥青消费的87%。道路沥青可分为普通道路沥青和重交道路沥青,普通道路沥青主要用于铺设一、二级公路和中、轻交通量的道路,重交道路沥青主要用于铺设高速公路和重交道路,而且道路沥青消费中重交道路沥青约77%,占大多数^[45]。

表6 近3年我国沥青消费、生产和进出口情况统计

年份	消费/ 万吨	生产/ 万吨	进口/ 万吨	出口/ 万吨
2009	1687	1362	333	8.18
2010	2021	1626	410	15
2011	1900	1600	319	24

道路石油沥青的基本要求包括:黏度适宜以便于泵送和施工;在极端温度下路面保持足够的高温稳定性和低温抗裂性,在日常使用温度下抗疲劳、耐老化;对集料有较强的黏附能力和抗水剥离能力。道路沥青的产品分级主要有3种:25℃针入度分级、60℃黏度分级和性能分级。我国主要采用的是针入度分级体系^[46]。经过50多年的发展,我国道路沥青标准GB/T 15180—2010和SH/T 0522—2010(表7和表8)已达到国际先进水平。标准对沥青产品的针入度、延度、软化点、蜡含量、薄膜烘箱实验等指标做了规定。由于重交道路沥青需要有更好的承载和耐磨性能,对它的要求更高,具体地讲是蜡含量要求更低、薄膜烘箱实验要求更严格等。

表7 GB/T 15180—2010 重交道路石油沥青技术要求

项 目			质量指标					
			AH-130	AH-110	AH-90	AH-70	AH-50	AH-30
针入度(25℃,100g,5s)/(1/10mm)			120~140	100~120	80~100	60~80	40~60	20~40
延度(15℃)/cm			100	100	100	100	80	报告
软化点/℃			38~51	40~53	42~55	44~57	45~58	50~65
溶解度/%			99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0
闪点/℃			230	230	230	230	230	260
蜡含量/%			3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
薄膜烘箱实验 (163℃,5h)	质量变化/%	不大于	1.3	1.2	1.0	0.8	0.6	0.5
	针入度比/%	不小于	45	48	50	55	58	60
	延度(15℃)/cm	不小于	100	50	40	30	报告	报告

表 8 SH/T 0522—2010 道路石油沥青技术要求

项 目			质量指标				
			200 号	180 号	140 号	100 号	60 号
针入度(25℃,100g,5s)/(1/10mm)			200~300	150~200	110~150	80~110	50~80
延度(15℃)/cm	不小于		20	100	100	90	70
软化点/℃			30~48	35~48	38~51	42~55	45~58
溶解度/%	不小于		99.0	99.0	99.0	99.0	99.0
闪点/℃			180	200	230	230	230
蜡含量/%			4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
薄膜烘箱实验 (163℃,5h)	质量变化/%	不大于	1.3	1.3	1.3	1.2	1.0
	针入度比/%	不小于	报告				
	延度(15℃)/cm	不小于	报告				

5.2 道路沥青原料油

生产道路沥青的工艺主要有减压深拔、溶剂脱沥青、沥青氧化和沥青改性等。沥青质量和性能对原油的依赖性很强。一般地,原油中的胶质、沥青质含量之和与蜡含量的比值大于 1.5 时原油可生产优质道路沥青,处于 0.5~1.5 之间时可生产普通道路沥青,小于 0.5 时不适宜生产道路沥青。减压渣油的氢碳原子比大于 1.6 时不适宜生产道路沥青,小于 1.6 时可生产道路沥青^[47]。适宜生产沥青的原油一般为环烷基原油和中间基原油,而石蜡基原油不适合生产道路沥青,因为石蜡基原油中蜡含量较高,生产的沥青产品蜡含量、针入度和软化点达不到指标要求。如用大庆原油^[48]、南阳原油^[49]或江汉原油^[50]生产沥青时均不能生产合格沥青,需通过与其他原油混炼或掺入催化裂化油浆等方式才能生产合格产品。另外我国中原、华北、长庆等油田以及东南亚地区(印尼、越南、马来西亚等)所产原油也属于这类原油。

环烷基原油密度大、酸值高、蜡含量低、胶质含量高,适合生产高等级道路沥青;中间基原油介于环烷基原油和石蜡基原油之间。国内适合生产高等级道路沥青的原油有新疆、辽河、胜利及近海大陆架油田的一部分稠油。新疆地区原油中,产自北部准噶尔盆地的疆北重质原油属于低硫环烷-中

间基原油,减渣的沥青质含量低、胶质含量高,对应的蜡含量低、软化点低、针入度大、延度值大,采用溶剂脱沥青或浅度氧化工艺改善软化点和针入度值后能生产优质道路沥青^[51];产自塔里木盆地的南疆重质原油具有密度大、硫含量高、沥青质含量高的特点,减渣的软化点高,具有良好的高温性能,但是低温性能较差,需通过调和等工艺改善低温性能生产普通道路沥青^[52];但同样产自塔里木盆地的塔河原油属于高硫中间基原油,原油的密度、硫含量和沥青质含量更高,所得减渣的针入度可达到道路沥青的牌号,但其低温延度小、抗老化性能差,需采用调和改性的方法生产高质量的沥青产品^[53,54]。

辽河油田所产曙光、高升、欢喜岭原油是优质的道路沥青原料。其中欢喜岭原油是低凝环烷基原油,具有高胶质、低蜡含量的特点,减渣占原油收率 45% 以上,采用蒸馏深拔的方法可以直接生产 AH90、AH110 和 AH130 重交道路沥青。但各沥青的脆点偏高,沥青的低温延度小,采用半氧化法可以进一步提高沥青质低温性能^[55]。应用 Superpave 规范进行评定,欢喜岭重交道路沥青可以满足我国不同地域沥青道面的建设要求^[56]。

胜利油田的孤岛、单家寺原油也是较好的沥青原料,利用孤岛原油生产道路沥青的