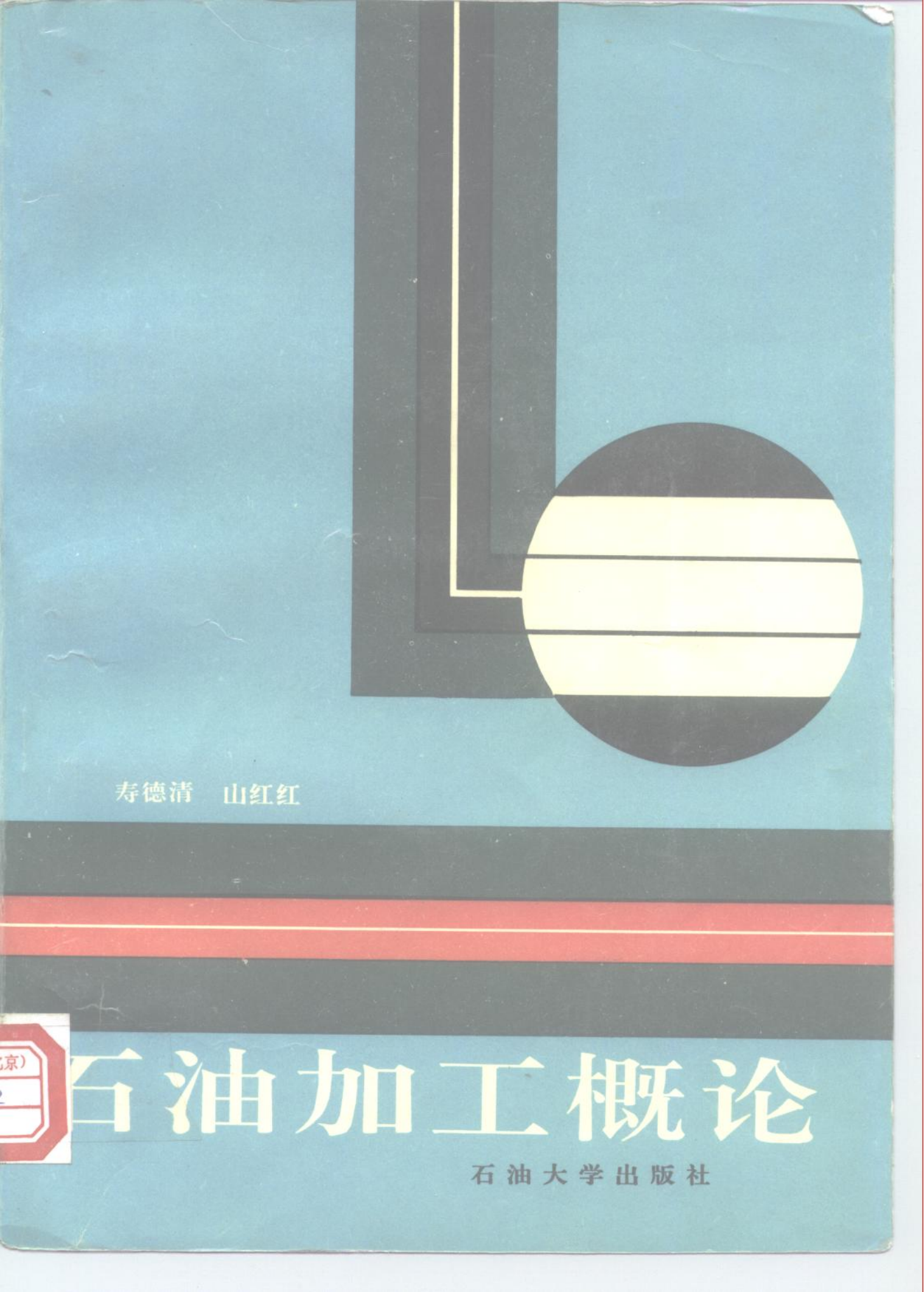




寿德清 山红红

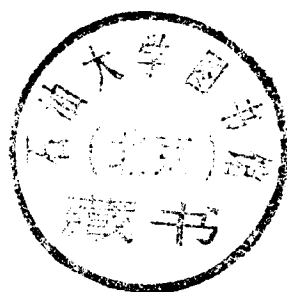
石油加工概论

石油大学出版社

登录号	123884
分类号	TE62
种次号	016

石油加工概论

寿德清 山红红



石油0117350

石油大学出版社

石油加工概论

0p28/17

石油加工概论

*

寿德清 山红红

石油大学出版社出版发行

(山东省东营市)

新华书店经销

山东省东营新华印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 18.375 印张 469 千字

1996 年 1 月第 1 版 1996 年 3 月第 2 次印刷

印数 1501—2500 册

ISBN 7-5636-0786-2/TE · 152

定价:22.00 元

目 录

绪论	1
第一篇 石油及其产品的化学组成、性质和使用要求	4
第一章 石油的化学组成	4
第一节 石油的一般性状和元素组成	4
第二节 石油的馏分组成	5
第三节 石油的烃类组成	6
第四节 石油中的非烃化合物	8
第五节 各类化合物的分布	10
第二章 石油及其产品的理化性质	11
第一节 蒸发性质	11
第二节 密度、特性因数和分子量	13
第三节 油品的流动性	15
第四节 燃烧性能	19
第五节 油品的热性质	20
第六节 表面性质	21
第七节 溶解度	22
第八节 光学性质和导电性	24
第九节 油品的其它性质	25
第三章 石油产品的分类和使用要求	27
第一节 石油产品的分类	27
第二节 石油燃料的使用要求	28
第三节 溶剂油	46
第四节 润滑油的使用要求	48
第五节 润滑脂	66
第六节 蜡、沥青和焦	69
第四章 原油的分类和加工方案	74
第一节 原油评价	74
第二节 原油的分类	75
第三节 国产主要原油性质	78
第四节 原油加工流程方案	81
第二篇 石油加工概论	85
第一章 原油脱盐脱水	86
第一节 原油脱盐脱水的目的	86

第二节	原油脱盐脱水的基本原理	86
第三节	原油脱盐脱水工艺与设备	89
第二章	原油蒸馏	91
第一节	原油蒸馏原理	91
第二节	原油蒸馏工艺流程	97
第三节	原油常压精馏塔	101
第四节	减压塔及产生真空的方法	107
第五节	换热流程	112
第六节	原油蒸馏的过程控制	114
第三章	催化裂化	116
第一节	概述	116
第二节	催化裂化反应	117
第三节	催化裂化催化剂	125
第四节	催化裂化工业装置	131
第五节	催化裂化装置的主要设备	142
第四章	催化重整	147
第一节	催化重整的化学原理	147
第二节	重整催化剂	151
第三节	催化重整原料及其预处理	154
第四节	催化重整工业装置及主要设备	158
第五章	催化加氢	168
第一节	加氢精制	168
第二节	加氢裂化	173
第三节	临氢降凝	175
第六章	热加工过程	188
第一节	热加工过程的基本原理	188
第二节	热裂化	191
第三节	减粘裂化	193
第四节	焦炭化	195
第七章	炼厂气加工	202
第一节	气体精制	203
第二节	气体分馏	206
第三节	烷基化	207
第四节	叠合	212
第五节	甲基叔丁基醚生产工艺	215
第八章	燃料产品的精制、调合及添加剂	219
第一节	酸碱精制	219
第二节	轻质燃料脱硫醇	222
第三节	吸附精制	222

第四节	燃料添加剂.....	223
第五节	油品调合.....	230
第九章	润滑油生产	237
第一节	渣油丙烷脱沥青.....	237
第二节	润滑油溶剂精制.....	243
第三节	润滑油脱蜡.....	248
第四节	白土补充精制.....	260
第五节	润滑油的加氢处理.....	263
第六节	润滑油添加剂.....	268
第十章	石油蜡和沥青的生产	273
第一节	石油蜡的生产.....	273
第二节	沥青的生产.....	277
第十一章	润滑脂的生产	280
第一节	润滑脂的组分.....	280
第二节	润滑脂的生产.....	280
第三节	润滑脂生产的主要设备.....	282
第十二章	炼油厂的节能	285
参考文献		287

绪 论

石油加工工业又称炼油工业,它是以原油(包括人造石油)为基本原料,通过各种加工过程,生产出各种液体燃料(汽油、煤油、柴油、喷气燃料和燃料油等)、溶剂油、润滑油、石蜡、沥青、石油焦等石油产品以及多种石油化工基本原料的工业部门。

炼油工业是国民经济的基础工业之一,它关系到工业、农业、交通运输业、国防工业等国民经济各个部门以及人民生活各方面的发展。

近代炼油工业,开始于19世纪初的欧美各国,我国炼油工业是由1907年建成延长炼油房开始的。在1949前的旧中国只有延长、独山子、玉门等几个小炼油厂和日本侵华期间建成的台湾苗栗、高雄,辽宁的大连、锦西炼油厂以及抚顺、桦甸、锦州、四平、的煤或页岩干馏厂等,这些厂的规模不大,技术落后,产量和品种均很少。在1949年时,国内所产石油产品无论从数量和质量上,还是品种上均远远不能满足国内市场的需要,90%左右的石油产品依靠进口。

新中国成立后,石油工业在原来十分薄弱的基础上迅速崛起,取得了举世瞩目的巨大进展。截止到1978年,原油年产量突破1亿吨大关,达到年产1.03亿吨,我国成为当时世界第八产油大国,到1988年原油年产量已上升到1.37亿吨,居世界第五位。

随着石油工业的发展,炼油工业也相应得到飞速发展。建国初,在修复、改造原有炼油厂的同时,新建了一批较大型炼油厂。50年代时,炼油工业的一次加工规模较小,二次加工只有热裂化、釜式焦化、页岩油加氢裂化等工艺。到60年代中期,随着大庆油田开发,我国炼油工业从小到大,产品数量由不足到全面自给,产品种类由1949年的12种发展到494种;炼油技术也有长足进展,二次加工的催化裂化、焦化、热裂化、加氢裂化、铂重整等和润滑油的生产技术和能力均得到迅速发展,炼油技术已达到当时世界较先进的水平。

1978年以后,在党的改革开放政策指引下,炼油工业进入全面发展的新阶段,原油年加工能力稳步增长,1993年达到约1.7亿吨,为世界第四炼油大国,产品出口量达338万吨,原油出口量也增加到1863万吨。在合理利用资源、提高原油加工深度、提高轻油收率和产品质量、降低能耗、发展石油化工综合利用、搞好环境保护等方面均取得很大进展,增强了国际竞争能力,使炼油工业走上了以经济效益为中心的全面发展轨道。

表0-1列出我国炼油工业发展简况,表0-2为我国近年来石油产品构成情况。

表0-1 我国炼油工业发展简况

项 目	1949	1952	1959	1965	1978	1985	1990	1993
原油加工能力(万吨)	17	99	579	1423	9291	10615	14519	16969
实际加工原油量(万吨)	11.6	53.3	395.6	1083	7069.1	8450.2	10723	12796
石油产品品种数(种)	12	38	309	494	656	—	—	—
汽、煤、柴、润产品总量(万吨)	3.5	25.9	229.5	617	3352.2	4024.4	5207.5	6967
石油产品出口量(万吨)	0	0	0	17.1	241.7	660.9	578	338
国内石油产品自给率(%)	<10	29	40.6	100	100	100	100	100

表 0-2 我国石油产品构成(%)

产品名称	1990 年	1993 年	产品名称	1990 年	1993 年
汽 油	22.51	27.17	商品燃料油	27.79	21.74
煤 油	4.09(2.79)	3.36(2.55)	石油蜡	0.73	0.65
柴 油	27.00	30.47	石油沥青	2.91	2.99
润滑油	1.80	1.70	石油焦	1.45	1.57
溶剂油	0.54	0.43	石油化工原料	8.39	7.57

① 括号中指喷气燃料。

我国已建成的炼油厂按产品结构可以分为燃料型、燃料-润滑油型、燃料-化工型和燃料-润滑油-化工型四类。燃料型炼油厂主要产品是汽油、煤油、柴油、喷气燃料和燃料油等。按其生产装置组成情况,又可分为复杂型和简单型两种,简单型的燃料炼厂一般只有常减压蒸馏、催化裂化、产品精制和氧化沥青等装置;复杂型炼油厂除上述几个装置外还有催化重整、加氢裂化、延迟焦化、烷基化、减粘裂化、加氢精制、气体分馏、叠合、制氢、脱硫、制硫等,部分炼油厂还有临氢降凝、分子筛脱蜡、冷榨脱蜡、尿素脱蜡等。

燃料-润滑油型炼油厂的装置组成属复杂型的,除上述复杂型燃料炼油厂装置外,还有生产润滑油的溶剂精制、溶剂脱蜡、丙烷脱沥青、润滑油加氢精制或白土补充精制等。产品除燃料、润滑油外,还生产石油蜡和沥青等。

燃料-化工型炼油厂主要为化工装置提供原料,同时生产汽油、柴油和燃料油等油品。

燃料-润滑油-化工型炼油厂是既生产燃料、润滑油,又生产化工产品或石油化工原料的炼油厂,还有与炼油技术密切相关的催化剂、添加剂生产装置。这类厂的类型各异,产品繁多,实际上是以炼油为主的联合企业。

截止到 1993 年,我国已有中国石化总公司和中国石油天然气总公司所属各种类型炼油厂 66 座,据不完全统计,连同地方所属小炼厂已达 113 座。按年加工原油的规模,可以分为大、中、小三类炼油厂,其中年处理量大于 250 万吨的炼油厂共 32 座,炼油量占全国总炼油量的 87.8%,如大庆、燕山、大连、抚顺石油一厂、二厂、锦州、锦西、上海高桥、金陵、扬子、齐鲁、巴陵、镇海、上海石化公司一厂、安庆、广州、茂名、兰州、荆门、洛阳、吉化等;年处理原油 100~250 万吨炼油厂共 11 座,炼油能力占全国总炼油量的 8.8%,如天津、鞍山、抚顺石油三厂、辽阳、乌鲁木齐、济南、武汉、独山子、玉门、石家庄、九江、辽河、林源等炼油厂;其它还有小于年炼油 100 万吨炼油厂 23 座,占总炼油量的 3.4%,如沧州、杭州、延长,南充、辽河、哈尔滨、前郭等炼油厂。

我国主要炼油装置的年加工能力列于表 0-3 中,其中常减压蒸馏一次加工能力为 16969 万吨,即可将原油分离成汽、煤、柴油等轻质油和重柴油、润滑油馏分及各种裂化原料和渣油。其它各二次加工装置是将所得重馏分油和渣油经过各种裂化以生产轻质油,还包括提高汽油质量和生产芳香烃的催化重整、轻质油品精制和生产润滑油的各个加工装置。

近年来,为满足市场对轻质油品日益增长的需要以及适应我国原油产量增长减缓、原油性质变重的形势,在提高炼油厂加工能力和产品质量的同时,重点发展重油加工,以提高轻油收率,扩大出口能力;积极开发、应用新技术新工艺;有选择地引进国外先进技术,取得了明显成

效。除了大力发展重油催化裂化、延迟焦化外,渣油溶剂脱沥青、减粘裂化、提高减压蒸馏拔出率等工艺也有较大发展,同时适当发展了烷基化、加氢裂化、轻质油品和石蜡加氢精制等工艺。

表 0-3 我国主要炼油装置的加工能力

装置名称	1983 年		1988 年		1993 年	
	加工能力 ^①	% ^②	加工能力 ^①	% ^②	加工能力 ^①	% ^②
常减压蒸馏	9705		11572		16969	
催化裂化	2188.0	22.54	3236.0	27.96	4953.2	29.16
热裂化	549.0	5.66	395.7	3.42	358.7	2.11
催化重整	220.1	2.26	225.6	1.95	579.6	3.42
延迟焦化	525.0	5.40	711	6.14	1088	6.41
加氢裂化	138.0	1.42	387.0	3.34	829	4.89
加氢精制	485.1	5.00	618.5	5.34	1369	8.07
溶剂脱蜡	403.6	4.21	84.0 ^③	0.73	691.8	4.08
溶剂精制	523.0	5.38	276.6 ^④	2.39	647.5	3.81
丙烷脱沥青	214.0	2.20	263.3 ^⑤	2.28	648.8	3.82

① 为万吨/年;② 为占一次加工能力的%;③ 为石蜡成型装置;④ 为氧化沥青装置;⑤ 为润滑油装置。

润滑油生产中,也开发了很多新工艺和新技术,如溶剂脱蜡采用甲基乙基酮-甲苯新溶剂、多段滤液全循环和三效蒸发回收溶剂等技术,大幅度降低了溶剂比,提高了脱蜡收率,装置能耗下降了 11%~30%;采用 N-甲基吡咯烷酮新溶剂取代酚进行溶剂精制,提高了精制深度,并使能耗下降 30%以上。

配合炼油技术的技术改造和新工艺的发展,已开发出多种活性高、选择性好的催化裂化、催化重整、加氢精制、加氢裂化催化剂。例如:ZCM-7 和 SRNY 渣油裂化催化剂、CRC-1、KBZ 催化裂化催化剂、铂铈钛、低铂铈和铂锡重整催化剂和与引进装置配套的 3812、3822、3824、3843 加氢裂化催化剂,其性能均已达到国外同类催化剂的水平。

添加剂方面,我国从无到有,直到规模生产。70 年代时,添加剂生产已基本能适应当时国内油品的需要。到 80 年代末,为适应我国开发中高档润滑油新产品和提高原有产品质量的需要,新开发并投产了硫化异丁烯极压剂、硫磷氮极压抗磨剂、金属减活剂、乙丙共聚物粘度指数改进剂、抗氧抗腐蚀剂系列品种、硫化酯类与含磷的油性剂、非硅型抗泡剂及抗乳化剂等;并引进了磺酸盐与无灰分散剂的生产技术,使国内已形成以清净剂、分散剂、抗氧剂、粘度指数改进剂、降凝剂和其它抗压抗腐剂、防锈剂等品种构成的润滑油添加剂系列,润滑油添加剂品种已近 60 种,基本可满足润滑油生产的需要。

此外,炼油工业在节能、环境保护和企业管理等各方面都取得了显著成绩,在此不作赘述。

综上所述,新中国成立以来,我国炼油工业无论从加工能力、产品品种的数量和质量上还是加工技术等各方面都取得了巨大的成绩。今后重点是发展原油深加工、提高原油综合利用水平、增加产品品种和改善产品质量、降低能耗和提高经济效益,更好地为促进我国经济发展服务。

前所提及的各种石油加工过程,正是本课程学习的主要内容。为此,必须先学习石油和石油产品的化学组成和性质、各种石油产品的使用性能和现行的产品质量标准、原油的加工方案等基础知识,这对学习石油加工过程有着重要作用。

第一篇 石油及其产品的化学组成、性质和使用要求

本篇共分四章,均属石油加工的基础知识。学习本篇目的是认识石油及其产品的化学组成和油品的理化性质,掌握汽油、喷气燃料、柴油、润滑油及其它产品的使用性能和质量标准。

第一章 石油化学组成

第一节 石油的一般性状和元素组成

一、石油的一般性状

石油是从地下开采出来的液体燃料,未经加工的石油称为原油。石油是一种流动或半流动状态的粘稠液体,颜色大都呈暗色,从褐色至深黑色,亦有呈赤褐色、浅黄色。石油相对密度一般小于1,绝大多数介于0.8~0.98,个别的有高达1.016或低于0.707。我国主要石油相对密度均在0.85以上,属于较重原油。不同石油的性状差别很大,如流动性,青海原油50℃运动粘度为1.46mm²/s,而乌尔禾稠油的50℃运动粘度则高达20392mm²/s;又如凝点,南阳原油为51℃,而克拉玛依低凝原油为-50℃。

许多石油因含硫化物而具有不同程度的臭味。不同性状的石油,其加工方案、产品性质也不尽相同。

二、石油的元素组成

石油主要由碳、氢两种元素组成,石油中碳、氢两元素含量为95.6%~99.4%(m),其中碳含量约为83%~87%、氢含量约为11%~14%。此外,还含有硫、氮、氧及微量元素,其总含量不过1%~5%。但这仅就一般而言,有的石油如墨西哥石油含硫高达3.6%~5.3%;大多数石油含氮量甚少,约千分之几到万分之几,也有个别石油如美国加利福尼亚石油含氮量可达1.4%~2.2%。氧元素含量一般约为0.1%~1%。表1-1中列出某些石油的元素组成情况。

除上述5种主要元素外,石油中还发现某些含量以ppm(百万分之一)计的微量元素,其中金属元素主要有铁、镍、铜、钒,还有铅、钙、镁、钠、锌等;非金属元素有氯、硅、磷、砷等。

这些非碳、氢元素总含量虽只有1%~5%,但它们均以碳氢化合物的衍生物形态存在于石油中,因此含这些元素的化合物所占比例就大得多。这些元素对石油加工过程和产品性质影响很大,常常为了除去某种微量元素而需经特殊的加工处理过程。表1-2列出石油中的几种主要微量元素含量。

表 1-1 某些石油的元素组成

石油产地	元 素 组 成 % (m)					
	C	H	S	N	O	C/H
大庆混合原油	85.74	13.31	0.11	0.15	0.69	6.44
孤岛原油	84.24	11.74	2.03	0.47	1.52	7.18
克拉玛依原油	86.1	13.3	0.04	0.25	0.28	6.47
加拿大普灵斯顿	83.60	13.40	0.60	0.18	—	6.24
日本谷川	84.86	13.83	0.32	0.55	0.20	6.14
伊 朗	85.40	12.80	1.06	—	0.74	6.67
墨 西 哥	84.2	11.4	3.6	—	0.8	7.32
美国宾州	84.9	13.7	0.5	—	0.9	6.20
俄杜依玛兹	83.9	12.3	2.67	0.33	0.74	6.82

表 1-2 石油中的微量元素含量 (ppm)

石油产地	铁	镍	铜	钒	砷
大 庆	4.8	3.9	9.7	<0.1	—
胜 利	11.5	0.37	0.05	0.29	—
任 丘	1.8	15.0	—	0.73	0.22
阿 曼	2.5	2.4	0.88	4.7	—
马来西亚	1.4	0.4	0.02	<0.01	—

第二节 石油的馏分组成

在研究石油的化学组成前,必须先搞清有关石油馏分的一些基本概念。

石油是一种组分多到难以计数的复杂混合物,其中每个组分都有其各自不同沸点。炼油厂中的第一步加工就是初馏,即按石油中各组分沸点的差别,用蒸馏的方法,使石油得到初步的分离。初馏时,通常把石油按沸点不同“切割”成几个“馏分”,如分成<200℃馏分、200~350℃馏分等。“馏分”的含意为馏出的部分,它仍是一种复杂混合物,但所含组分数比原油少很多。

从原油直接蒸馏得到的馏分称为直馏馏分,由它生产的产品即为直馏产品。它基本保持原来石油的化学组成状况,如不含饱和烃等。经过催化裂化、焦炭化等二次加工得到的馏分或产品,称为二次加工产品,其化学组成有很大变化。

各种馏分常冠以汽油、煤油、柴油或润滑油等石油产品的名称,但必须明确:① 石油馏分并不是石油产品,石油产品必须达到相应产品的质量要求标准,而石油馏分通常需进一步加工后,方能成为合格的石油产品。② 同一石油馏分,根据需要可加工成不同石油产品。例如 200~260℃的馏分,可以分别是喷气燃料(150~280℃)、煤油(200~300℃)和轻柴油(200~320℃)的原料;又如减压馏分既可加工成润滑油,也可作催化裂化原料油。

为便于讨论问题,一般称低于 200℃的馏分为汽油馏分或低沸馏分、180~350℃的馏分为煤、柴油馏分或中间馏分、350~500℃的馏分为减压馏分或重馏分,而>500℃的馏分为减压渣

油或残渣油。

不同原油的各馏分含量差别很大,见表 1-3。

表 1-3 不同原油的馏分组成

石油产地	石油密度 20℃, g/cm ³	<200℃	200~350℃	350~500℃	>500℃
大 庆	0.8554	11.49	19.72	25.96	42.4
胜 利	0.8829	10.8	23.7	23.5	41.8
华北任-1	0.8837	6.4	19.6	34.9	38.7
克拉玛依低凝油	0.8800	12.92	22.60	30.40	33.60
青海冷湖 5 号	0.8042	45.13	33.46	6.03 ^①	15.38 ^②
乌尔禾稠油	0.9609	0	10.9	27.8	61.0
阿联酋	0.8186	32.04	30.34	16.59	21.03

① 为 350~382℃馏分

② 为>382℃

第三节 石油的烃类组成

一、石油中的烃类

组成石油的主要成分是烃类。在石油和直馏产品中含有烷烃、环烷烃和芳香烃,一般不含烯烃,只有在二次加工产品和煤或页岩焦油中才含有烯烃。

(一) 烷烃

直链或带支链而无环结构的正构和异构烷烃是石油的主要组分之一。不同类型石油的烷烃含量不同,有高达 50~70%或低至<15%的。在常温常压下,正构烷烃中 $C_1 \sim C_4$ 是气体、 $C_5 \sim C_{15}$ 是液体、 $>C_{16}$ 是固体。

$C_1 \sim C_4$ 是天然气的主要成分,含有大量甲烷和少量乙烷、丙烷的天然气称为干气;除含较多 C_1 、 C_2 外,还含有少量 C_3 、 C_4 、 C_5 等液态烃蒸气的天然气称为湿气。 $C_5 \sim C_{16}$ 的烷烃,主要存在汽油和煤油中,低分子烷烃的沸点低,易挥发,对油品性质影响很大。 C_{16} 以上的烷烃多以溶解状态存在于石油中,当温度降低时,即以固态结晶析出,称为蜡。通常在柴油和润滑油馏分中才含有蜡,蜡的含量多少对油品低温性能影响很大。蜡又分为石蜡和地蜡,石蜡主要由正构烷烃组成,是板状或带状结晶,而地蜡的主要成分是环烷烃,呈针状结晶。

烷烃在一般条件下,化学性质较为安定,但在光照、加热或催化剂等作用下,也会发生氧化、卤化、硝化或裂化等反应。

(二) 环烷烃

环烷烃是饱和的环状碳氢化合物,也是石油的一种主要组分。石油中主要含五员环和六员环的环烷烃及其同系物,其中六员环多于五员环,在较重馏分中还含有双环和多环环烷烃。

环烷烃有较高的抗爆性能、凝点低。环少而支链长的环烷烃有较好的粘-温性能和润滑性能,是汽油、喷气燃料和润滑油的良好组分。

环烷烃性质与烷烃相似,但密度、熔点和沸点较相同碳原子数的烷烃高,其化学性质稍活泼,在一定条件下可进行氧化、卤化、硝化、裂化和脱氢等反应。

(三) 芳香烃

芳香烃是含有苯环的烃类,也是石油的主要组分之一。石油中除含有单环芳香烃外,还有双环、多环和稠环芳香烃。有些多环芳香烃具有荧光,这是有些石油具有荧光的原因。

芳香烃具有良好的抗爆性,是汽油的优良组分,但影响煤油和喷气燃料的燃烧性能,因此需限制它们的芳香烃含量。润滑油馏分中的多环短侧链芳香烃的粘-温性能很差,并易氧化生成胶质,因此必须通过精制除去。

芳香烃的密度和折射率比相同碳数的烷烃、环烷烃都高。

芳香烃与浓硫酸反应生成苯磺酸,可用于从石油中分离芳香烃和油品精制。在不同催化剂作用下,芳香烃和烯烃可进行烃化反应,这是制取高辛烷值汽油的重要方法;也可以进行加氢反应和氧化反应,氧化产物醛和酸类进一步反应会生成胶状物质。

(四) 烯烃

石油和直馏产品一般不含烯烃。烯烃主要存在于石油的二次加工产品中。

烯烃按双键数目和结构不同,分为单烯、双烯和环烯烃。常温常压下,单烯烃中的 $C_2 \sim C_4$ 是气体, $C_5 \sim C_{18}$ 是液体, C_{18} 以上是固体。烯烃的物理性质与相应烷烃相似,密度和折射率则稍大一些。

烯烃分子中因有双键,所以化学性质很活泼,它可与多种物质反应。在空气中易氧化成酸性物质和胶质,特别是二烯和环烯烃更易氧化,因此油品安定性与其烯烃含量有关。在一定条件下,烯烃可进行加氢反应,转化成烷烃;小分子烯烃可叠合成为大分子烯烃;烯烃与芳香烃或与烷烃的烃化反应是生产高辛烷值汽油组分的重要方法。

二、石油馏分的烃类组成

汽油馏分的沸点范围一般小于 200°C ,平均分子量约为 $100 \sim 120$ 。直馏汽油中烷烃含量最高,环烷烃次之,芳香烃最低,约为 10% ,一般不含烯烃。在二次加工汽油中则含有相当数量的烯烃,甚至二烯烃。

煤油馏分沸点范围约为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$,平均分子量为 $180 \sim 200$ 。柴油馏分沸点范围为 $200 \sim 350^\circ\text{C}$,平均分子量约为 $180 \sim 260$ 。煤、柴油馏分中的烷烃含量相对较多,环烷烃和芳香烃含量比汽油中多,同时存在单环、双环和三环的环烷烃和芳香烃,三环以上芳香烃也有出现,但在不同油中含量差别很大。此外,煤、柴油馏分中还可能存在分子中具有环烷-芳香结构的混合烃。

润滑油馏分的沸点范围一般为 $350 \sim 520^\circ\text{C}$ 。润滑油馏分中的烃类结构比较复杂,包括正构烷烃、异构烷烃、单环、双环、三环及三环以上的环烷烃和芳香烃,多环结构中出现稠环结构、环烷-芳香结构以及稠环上带环烷环和烷基侧链等结构的化合物。

在柴油和润滑油馏分中的正构烷烃、带少量长侧链的单环环烷烃和芳香烃,分支短而少的异构烷烃,这些常温下为固态的烃类,通常溶解在油中。当温度降低到一定程度后,因溶解度下降,就会有白色片状或带状结晶从油中析出,这种结晶称为石蜡。石蜡分子量约为 $300 \sim 450$,分子中碳原子数为 $20 \sim 35$,熔点约 $30 \sim 70^\circ\text{C}$,固态石蜡相对密度为 $0.86 \sim 0.94$,熔融态时为 $0.78 \sim 0.79$ 。

重质润滑油和残渣油中存在着低温下呈细微针状的黄色或褐色结晶,此结晶称为地蜡。地蜡分子量约为 $500 \sim 700$,分子中碳原子数约为 $36 \sim 55$,熔点比石蜡高,为 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 。地蜡的组成较为复杂,主要是带正构烷基或异构烷基的双环或三环环烷烃。

第四节 石油中的非烃化合物

石油中含有相当数量的非烃化合物,尤其在重馏分和残渣油中含量更高。组成石油的元素除碳和氢外,硫、氮、氧等杂元素总含量虽仅占1%~5%,但因均以化合物形态存在,所以石油中非烃化合物含量就相当可观了。

非烃化合物对油品使用性质和石油加工过程影响很大,需要除去。但如适当处理,综合利用,可以变害为利,生产一些重要的化工产品。

石油中的非烃化合物主要包括含硫、含氮、含氧化合物和胶状沥青状物质。

一、含硫化合物

石油中含硫量小于0.5%的称为低硫石油、大于2.0%的称为高硫石油,介于0.5%~2.0%之间的为含硫石油。我国主要石油如大庆原油属低硫石油,胜利原油属含硫石油。含硫和高硫石油约占世界石油总产量的75%,其中半数产自中东地区。石油中硫化物的分布是随着沸点升高,含硫量逐渐增大,原油中约90%的硫,集中在占原油40%~60%的渣油中。

(一) 硫在石油中的存在形态

硫在石油中大都以有机硫化物形式存在,类型不同,性质差别很大。部分含硫化合物对热不稳定,在原油蒸馏过程中易分解成分子量较小的硫化物。硫化物可分为两类:

1. 活性含硫化合物

主要有元素硫、硫化氢和硫醇,都能和金属直接作用而腐蚀金属设备。石油馏分中的元素硫和硫化氢大多是其它含硫化合物的分解产物。硫醇主要存在于低沸馏分中,它与烯烃反应可缩合成胶质,影响汽油和煤油安定性。硫醇不溶于水,低分子的甲硫醇和乙硫醇等具有极强烈的特殊臭味,空气中硫醇浓度只要达到 $2.2 \times 10^{-12} \text{g/m}^3$,就可以被嗅出。这类硫化物必须从油品中除去。

2. 非活性硫化物

主要为硫醚(R-S-R')和二硫化物(R-S-S-R')。硫醚的含量很大,随馏分沸点升高而增多;二硫化物含量较少,大都集中在重馏分中。它们本身并无腐蚀性,但受热后分解生成具有腐蚀性的硫化氢、硫醇,所以这些硫化物也应除去。

噻吩()及其同系物是石油中主要的一类硫化物,是一种芳香性杂环化合物。噻吩对

热稳定性很高,易溶于硫酸,故可用酸洗除去。一般认为噻吩是热分解的产物。

(二) 含硫化合物的影响

1. 影响石油产品质量 含硫化合物影响油品的燃烧性能,如使汽油的抗爆性变坏,感铅性下降,气缸中积炭增加,磨损加剧,并严重影响油品安定性,发生恶臭,显著加速油品变质。

2. 腐蚀设备 在260~480℃范围内,硫化物对一般钢材腐蚀严重,而此温度恰好是一般炼油装置的操作温度范围,因此炼油设备的温度高于250℃的有关部位需使用合金钢等耐腐蚀材料。在操作中采取原油深度脱盐脱水、低温塔顶及冷凝,冷却系统采用化学防腐,如采用注碱、注氨、注缓蚀剂和水等措施来减轻腐蚀,这都会增加投资和操作费用。

3. 污染环境 含硫石油加工时生成硫化氢和低分子硫醇等具有恶臭的有毒气体,含硫油品燃烧后生成 SO_2 和 SO_3 ,后者遇水生成亚硫酸和硫酸,强烈腐蚀设备和严重污染环境。

因此,含硫石油的加工问题,是炼油生产中一个重要课题。针对不同产品,需建立各种脱硫装置,以降低油品的含硫量,还必须妥善解决酸性污水、废酸、废碱等的处理问题。

二、含氮化合物

石油中的氮含量一般小于1%,我国石油一般含氮量为0.1%~0.5%。石油中含胶状物质愈多,含氮量愈高;含氮量也随馏分沸点升高而增加,主要集中在渣油中。

石油中的含氮化合物为碱性氮和中性氮两类。所谓碱性氮是指与高氯酸的醋酸溶液反应的氮化物,如吡啶、喹啉等;不反应的即为中性氮化物,如吡咯、呋喃、咪唑等。

碱性氮化物易于分离。石油中的含氮化合物多为碱性氮化物。

油品中的含氮化合物不稳定,易氧化生成胶质,使油品颜色变深,发出臭味。氮化物还能使某些催化剂中毒。所以,必须通过精制以除去油品中的氮化物。

吡啶、喹啉等氮化物是生产药物、缓蚀剂等的重要原料,可以从油品精制的酸渣中得到。

三、含氧化合物

石油中的含氧量一般很低,约为千分之几,个别可达2%~3%,石油中含氧量随馏分沸点升高而增大,大部分集中在胶状沥青状物质中。

石油中的氧均以有机化合物形式而存在,可分为酸性和中性氧化物两类,酸性氧化物主要有环烷酸、脂肪酸、酚类和羧基酸等,统称为石油酸;中性氧化物有醛、酮、酯、醚等,含量极微。石油中含氧化合物以酸性氧化物为主,其中环烷酸和酚类最重要。

环烷酸主要存在于中间馏分中,其含量按煤油、轻、重柴油馏分顺序逐渐增加,而后在润滑油馏分中则又下降。环烷酸含量约为石油酸总量的95%。环烷酸是油状液体,相对密度为0.96~1.0,有特殊臭味,具有腐蚀性,易溶于油而难溶于水,也能溶于硫酸,与碱作用生成水溶性盐,因此可利用碱精制从油中除去环烷酸。环烷酸是制备杀虫剂、杀菌剂、稠化剂、洗涤剂和颜料催干剂等原料。

酚类包括苯酚、甲酚、二甲酚、乙酚、萘酚等。具有强烈的气味,呈酸性,具有腐蚀性,可与碱反应。炼油厂的污水中常含有酚,会严重污染环境。酚可作消毒剂,也是合成纤维、医药、染料、炸药等的原料。

石油中的中性氧化物含量极少,它们氧化后能生成胶质,影响油品使用性能。

油品中的含氧化合物必须通过精制除去。

四、胶状沥青状物质

胶状沥青物质在石油中含量相当可观,我国主要原油中胶质和沥青质含量约为百分之十几到四十几。石油中的胶状沥青状物质绝大部分存在于石油的减压渣油中。

胶状沥青状物质是石油中结构最复杂、分子量最大的一类物质。它集中了石油中绝大部分的硫、氮、氧和微量金属元素。因此其组成除烃类外,含有大量的各种非烃化合物。

胶状沥青状物质的成分因原油不同或因加工方法不同而异,它们是各种不同结构的高分子化合物的复杂混合物。根据对各种溶剂的不同溶解度,可将胶状沥青状物质分为四类:油焦质、碳青质、沥青质和可溶质。可溶质是油(饱和烃和芳香烃)及胶质的混合物。石油中的油焦质和碳青质含量很少,其胶状沥青状物质的主要成分是胶质和沥青质。

胶质是由芳香环、环烷环和杂环等稠环用不太长的烷基桥联结成的复杂化合物。分子大小不同,平均分子量约为1000~2000;一般为褐色至暗褐色粘稠液体,相对密度略大于1,具有极强的着色能力,如无色汽油中仅加入0.0005%胶质,即呈草黄色,油品的颜色主要来自胶质。常温下胶质易氧化缩合成沥青质,即使没有空气,在200~300℃下,胶质也能转变成沥青质。

含有胶质的油品,在使用中易生成炭渣,造成机件磨损和堵塞,必须除去油品中的胶质。但胶质是沥青的重要组分,它可以提高沥青的延伸度,改善沥青的使用性能。

沥青质是无定形、脆性黑色固体,是石油中分子量最高的物质,其平均分子量(VPO法)为2000~6000,含有大量沥青质、胶质和油的沥青,是房屋、道路、水利设施等的重要粘结、密封、防水材料,也可作电缆等用的绝缘材料。

第五节 各类化合物的分布

大量研究表明,石油中的各种烃类和非烃类化合物的分布规律大致如下:

一、烃类的分布规律

石油中各族烃类分布的总规律是:随石油馏分沸点升高,所含各族烃类的分子量随之增大,碳原子数增多,环状烃的环数增加,分子结构趋于复杂化。

正构烷烃存在于各个石油馏分中,它们在汽油、煤柴油和润滑油馏分中的碳原子数依次大致分别为 $C_5 \sim C_{11}$ 、 $C_{12} \sim C_{25}$ 和 $C_{20} \sim C_{35}$ 。异构烷烃同样分布在石油的全部馏分中,只是其沸点比相同碳数的正构烷烃低一些。一般石油,随沸点升高,正构和异构烷烃的含量逐渐减少。

环烷烃也分布在整个石油中,汽油中主要是单环环烷烃,并有少量双环环烷烃;煤油和柴油馏分中存在单环、双环和少量三环烷烃;在润滑油馏分中包含着单环、双环、三环及三环以上的环烷烃。上述各种环烷烃均可能存在数量不同、长短不一的烷基侧链。

至于芳香烃,单环芳香烃存在于汽油、煤柴油和润滑油馏分中,但随沸点升高,其侧链数目和侧链长度均有所增加;双环和三环芳香烃出现在煤油、柴油和润滑油馏分中;三环及三环以上芳香烃和稠环芳香烃主要存在于重馏分油和渣油中。各种芳香环上均可能存在各种不同的烷基链。芳香烃分布的总趋势是随着馏分沸点的升高,含量逐渐增加。

以上为一般性规律,总之,随石油馏分沸点升高,馏分中烷烃含量逐渐减少,芳香烃的含量逐渐增加,环烷烃含量则随原油类别不同,或增加、或减少、或大致不变。图1-1是某原油各馏分中不同烃类的相对含量,大致反映了上述规律。

二、石油中非烃化合物的分布

随着石油馏分沸点的增高,含硫化合物和胶质含量均逐渐增加。大部分含硫、含氮、含氧化合物和胶质以及全部沥青质都集中在石油的渣油中。石油中的环烷酸分布很特殊,它在轻馏分和重馏分中含量都很少,主要集中在煤油和柴油馏分中,通常在300~350℃馏分中含量最多。

除上述各化合物外,石油中还有混入的砂石、结晶盐和水等杂质,在加工前必须除去。

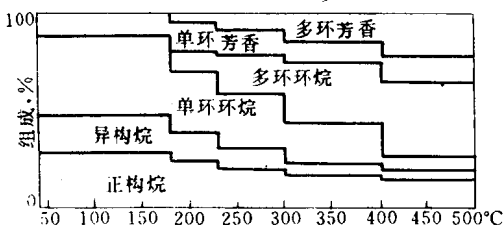


图 1-1 某石油各馏分中各族烃类的分布

第二章 石油及其产品的理化性质

石油及其产品的理化性质是评定石油和油品质量、衡量储运水平、控制加工装置操作的重要指标和参数,也是设计炼油设备、工艺装置、储运设施和自动控制系统的重要依据。

石油和油品的理化性质与其化学组成和分子结构特点密切相关。石油和油品是复杂混合物,它们的某一性质,实质上是组成该石油和油品的各种烃类和非烃类化合物该性质的综合表现。石油和油品的分子组成难以准确地确定,很多性质没有加和性,为了便于比较和对照,石油和油品的某些理化性质采用条件性试验测定。所谓条件性试验,即在严格规定的仪器、方法和条件下进行的试验,如果改变其中某些条件,将会得到不同测定结果。

石油产品试验方法有不同级别,其中有国际标准(简称 ISO)、国家标准(简称 GB)、中国石油和石油化工行业标准(简称 SH)、国家军用标准(简称 GJB)、企业标准(简称 QB)以及正在逐渐取消的专业标准(简称 ZBE)等。各级标准在不同范围内具有法规性。有些试验方法的国家标准与国际标准不同。目前为适应四化建设和对外开放的需要,我国正逐步全面采用国际上通用的标准作为国家标准。

石油及其产品的主要理化性质有蒸发性、密度、流动性质、燃烧性能、热性质、表面性质、溶解度、光和导电性及其它性质。本章涉及的性质,有些理化性质之间可通过计算式或图表进行求定和换算,常用图表可参看石油大学炼制系编的《石油炼制及石油化工计算方法图表集》^[2](以下称简称《图表集》),本章文中不再列出有关图表。

第一节 蒸发性

石油及其产品的蒸发性能是反映其气化、蒸发难易的重要性质,可用蒸气压、馏程和平均沸点来描述。

一、蒸气压

在一定温度下,物质的气相和液相处于平衡状态时的气相压力称为饱和蒸气压,简称蒸气压。蒸气压愈高的物质愈易蒸发、气化。

纯烃与其它纯物质一样,其蒸气压与其分子气化潜热和温度有关。物质的分子气化潜热愈小、温度愈高、其蒸气压愈高。

油品是一种复杂混合物,其蒸气压不仅与温度、气化潜热有关,还与其气化率有关。因此,油品(如汽油、喷气燃料等)质量标准中规定的蒸气压是在 38℃、气相与液相的体积比为 4:1 的特定条件下测定的,称为雷德蒸气压(GB8017),用 kPa 为单位表示。这是一种条件性试验,与称为真实蒸气压的饱和蒸气压数据(为油品的泡点蒸气压)不同,两种蒸气压可通过图表进行换算。

二、馏程

纯物质在一定外压下,其沸点为一定值。沸点时物质的蒸气压等于外压。

石油及其产品是复杂混合物,其蒸气压与温度、压力和气化率有关。在一定压力下,油品的