

# 石油化工 裂解原理与技术

邹仁璠 编著

化学工业出版社

## 内 容 简 介

本书系统地阐述石油化工裂解过程的原理与技术,重点是石油烃管式炉水蒸汽热裂解生产乙烯、丙烯,联产丁二烯、芳烃。

本书的主要内容包括:裂解原料的来源、种类和性能,裂解反应的化学原理,裂解反应系统的化学热力学和动力学,裂解过程的工艺参数和操作指标,管式裂解炉的结构、设计计算和操作控制,裂解装置的能量效率和最佳化以及裂解原理与技术的新进展。

本书可供研究、设计、生产方面的工程技术人员和高等院校教师、研究生和学生参考。

石 油 化 工  
裂 解 原 理 与 技 术  
邹 仁 奎 编 著

化学工业出版社 出版

〔北京和平里七区十六号楼〕

顺义县燕华营印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行

开本 787×1092 1/16 印张 25 字数 628 千字 印数 1.451-3.170

1981年12月北京第1版 1986年2月北京第2次印刷

统一书号 15063·3235 定价 4.85 元

# 目 录

## 概述

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 第一章 裂解原料 .....                 | 8  |
| 第一节 裂解原料的来源和种类 .....           | 8  |
| 一、原油 .....                     | 8  |
| 二、天然气 .....                    | 13 |
| 三、来自炼油装置的裂解原料 .....            | 16 |
| 第二节 裂解原料的性质指标及其与裂解反应性的关系 ..... | 19 |
| 一、烃组成 .....                    | 19 |
| 二、族组成 (PONA 值) .....           | 21 |
| 三、氢含量、碳氢比和氢饱和度 .....           | 24 |
| 四、平均分子量和平均分子式 .....            | 28 |
| 五、沸点、馏程及平均沸点 .....             | 29 |
| 六、比重和比重指数 .....                | 33 |
| 七、特性因素 .....                   | 34 |
| 八、关联指数 BMCI .....              | 38 |
| 第三节 裂解原料与生产的关系 .....           | 41 |
| 一、裂解原料对裂解操作条件和产物产率的影响 .....    | 41 |
| 二、裂解原料对工艺流程和设备的影响 .....        | 42 |
| 三、裂解原料对技术经济指标的影响 .....         | 44 |
| 第四节 裂解原料的选择 .....              | 44 |
| 一、关于天然气资源的利用问题 .....           | 45 |
| 二、关于炼厂气的利用问题 .....             | 46 |
| 三、关于炼油厂加工油品的利用问题 .....         | 46 |
| 四、关于原油作为裂解原料的问题 .....          | 48 |
| 小结 .....                       | 49 |
| 第二章 石油烃裂解的化学反应 .....           | 51 |
| 第一节 各族烃的裂解反应 .....             | 51 |
| 一、烷烃的裂解反应 .....                | 51 |
| 二、烯烃的裂解反应 .....                | 57 |
| 三、环烷烃的裂解反应 .....               | 60 |
| 四、芳烃的裂解反应 .....                | 62 |
| 五、各族烃的裂解反应规律 .....             | 64 |
| 第二节 裂解过程中的结焦生碳反应 .....         | 67 |
| 一、烃的生碳结焦过程 .....               | 67 |
| 二、焦炭的石墨化过程 .....               | 73 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 第三节 一次反应和二次反应             | 74  |
| 第四节 自由基反应机理和分子反应机理        | 76  |
| 一、自由基反应机理                 | 76  |
| 二、分子反应机理                  | 89  |
| 第五节 混合烃的裂解反应              | 90  |
| 一、混合烃裂解过程中组分之间的相互影响       | 90  |
| 二、混合裂解过程中的促进作用            | 93  |
| 三、混合裂解过程中的抑制作用            | 94  |
| 四、混合裂解中各组分反应速度常数与原料组成的关系  | 102 |
| 小结                        | 103 |
| <b>第三章 裂解反应的化学热力学和动力学</b> | 105 |
| 第一节 裂解反应的热效应              | 105 |
| 一、裂解反应热的计算                | 105 |
| 二、裂解反应热与温度的关系             | 112 |
| 三、裂解反应热与转化率的关系            | 115 |
| 四、裂解反应热的经验估计              | 117 |
| 五、裂解反应热各种求法小结             | 118 |
| 第二节 裂解反应的化学平衡             | 120 |
| 一、化学平衡常数和自由焓及自由焓函数        | 120 |
| 二、裂解反应系统的化学平衡组成的计算        | 121 |
| 第三节 裂解反应系统的化学动力学          | 126 |
| 一、反应系统各组分的速度式             | 126 |
| 二、反应系统各组分的产率              | 127 |
| 三、不同温度下的最佳反应时间和乙烯峰值产率     | 129 |
| 小结                        | 130 |
| <b>第四章 裂解过程的工艺参数和操作指标</b> | 131 |
| 第一节 温度和停留时间               | 131 |
| 一、温度-停留时间效应               | 131 |
| 二、裂解温度与原料的关系              | 132 |
| 三、温度和停留时间对产物分布的影响         | 133 |
| 四、裂解装置性能和技术水平             | 133 |
| 第二节 压力、稀释剂和稀释比            | 134 |
| 一、压力对裂解反应的影响              | 134 |
| 二、稀释剂和烃分压                 | 135 |
| 三、稀释剂的作用和水蒸汽稀释比           | 137 |
| 第三节 裂解深度                  | 140 |
| 一、度量裂解深度的指标               | 140 |
| 二、裂解深度指标之间的关系             | 146 |
| 三、混合物裂解反应中各组分转化率的预计问题     | 147 |
| 第四节 产物分布                  | 148 |

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| 一、单一烃裂解的产物分布 .....                   | 148        |
| 二、轻烃混合物裂解的产物分布 .....                 | 152        |
| 三、馏分油裂解的产物分布 .....                   | 153        |
| 第五节 裂解选择性 .....                      | 163        |
| 第六节 裂解反应条件的选择 .....                  | 164        |
| 小结 .....                             | 165        |
| 附录 Runge-Kutta 数值解法简介 .....          | 166        |
| <b>第五章 工业裂解炉的工作原理和操作特性 .....</b>     | <b>167</b> |
| 第一节 各种主要裂解炉的工作原理 .....               | 168        |
| 一、蓄热裂解炉 .....                        | 168        |
| 二、砂子裂解炉 .....                        | 171        |
| 三、管式裂解炉 .....                        | 174        |
| 第二节 裂解炉的工作特性 .....                   | 174        |
| 一、流动类型和停留时间分布问题 .....                | 174        |
| 二、物流的轴向温度分布问题 .....                  | 179        |
| 三、单位产品的能量消耗问题 .....                  | 180        |
| 小结 .....                             | 180        |
| <b>第六章 管式裂解炉的炉型和结构 .....</b>         | <b>181</b> |
| 第一节 管式裂解炉的炉型 .....                   | 181        |
| 第二节 管式裂解炉的传热及结构进化 .....              | 185        |
| 一、管式裂解炉的传热过程 .....                   | 185        |
| 二、径向传热和径向温度分布 .....                  | 187        |
| 三、炉管周向热强度分布及其改善 .....                | 191        |
| 四、炉管轴向热强度分布和温度分布 .....               | 193        |
| 第三节 反应管的流体力学、传热学、反应动力学与反应管的几何学 ..... | 196        |
| 一、管内流体的压力降 .....                     | 196        |
| 二、管长、管径、重量流速与压力降的关系 .....            | 197        |
| 三、热强度、停留时间与管径的制约关系 .....             | 198        |
| 四、反应管的管径、截面形状和路数 .....               | 200        |
| 第四节 试验炉、模拟炉和原型炉 .....                | 205        |
| 一、试验炉 .....                          | 205        |
| 二、模拟炉 .....                          | 206        |
| 三、原型炉 .....                          | 210        |
| 小结 .....                             | 211        |
| <b>第七章 裂解过程的数学模型和设计计算 .....</b>      | <b>213</b> |
| 第一节 活塞流管式反应器计算的基本方程式 .....           | 213        |
| 第二节 变容反应的简化处理方法 .....                | 214        |
| 第三节 非等温裂解反应的简化处理方法 .....             | 216        |
| 一、参考温度和当量反应器容积 .....                 | 217        |
| 二、当量反应器长度 .....                      | 218        |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 第四节 非等温变容反应的简化处理 .....              | 219 |
| 第五节 停留时间 .....                      | 220 |
| 一、真实停留时间 .....                      | 220 |
| 二、表观停留时间 .....                      | 221 |
| 三、当量真实停留时间和当量表观停留时间 .....           | 223 |
| 四、平均停留时间 .....                      | 225 |
| 五、关于停留时间的若干问题 .....                 | 225 |
| 第六节 烃分压和平均烃分压 .....                 | 227 |
| 一、烃分压 .....                         | 227 |
| 二、平均烃分压 .....                       | 227 |
| 第七节 裂解炉反应管的设计和数学模型 .....            | 228 |
| 一、初算部分 .....                        | 229 |
| 二、逐段计算的数学模型 .....                   | 230 |
| 三、逐管计算法 .....                       | 233 |
| 四、裂解炉反应管的多方案比较 .....                | 237 |
| 五、设计限制因素的校验 .....                   | 239 |
| 第八节 管式裂解炉的设计顺序 .....                | 241 |
| 小结 .....                            | 241 |
| <b>第八章 管式裂解炉的操作和控制</b> .....        | 243 |
| 第一节 管式裂解炉的特性和操作指标 .....             | 243 |
| 一、管式裂解炉的主要特性指标 .....                | 243 |
| 二、管式裂解炉适应多种原料的灵活性 .....             | 245 |
| 第二节 裂解炉管的结焦和对策 .....                | 247 |
| 一、结焦模型 .....                        | 247 |
| 二、结焦的后果及其对炉管运转周期的影响 .....           | 248 |
| 三、清焦 .....                          | 250 |
| 四、抑制结焦的添加剂 .....                    | 251 |
| 第三节 裂解炉操作的不安全因素和联锁系统 .....          | 252 |
| 一、裂解炉的不安全因素和对策 .....                | 252 |
| 二、裂解炉的联锁系统 .....                    | 252 |
| 第四节 裂解炉的稳定操作和控制系统 .....             | 253 |
| 一、裂解炉的常规仪表控制 .....                  | 254 |
| 二、裂解炉的电子计算机控制 .....                 | 259 |
| 小结 .....                            | 262 |
| <b>第九章 裂解装置的能量利用、生产组织和最佳化</b> ..... | 263 |
| 第一节 裂解炉流出气的组成和处理 .....              | 263 |
| 第二节 急冷和洗涤操作 .....                   | 265 |
| 一、急冷操作 .....                        | 265 |
| 二、洗涤操作 .....                        | 266 |
| 三、急冷和洗涤的工艺条件 .....                  | 266 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 第三节 裂解装置流程组织 .....              | 270 |
| 一、轻烃裂解流程 .....                  | 270 |
| 二、煤柴油裂解流程 .....                 | 271 |
| 三、轻柴油裂解流程 .....                 | 271 |
| 第四节 急冷换热器的结构和工作原理 .....         | 274 |
| 一、刚性设计的急冷换热器 .....              | 275 |
| 二、柔性设计的急冷换热器 .....              | 275 |
| 三、新开发的急冷换热器 .....               | 280 |
| 第五节 裂解装置热量的节约和回收利用 .....        | 282 |
| 一、提高裂解炉的热效率 .....               | 283 |
| 二、高温裂解炉流出气的热量回收 .....           | 287 |
| 三、急冷油的热量利用 .....                | 291 |
| 四、急冷水和过剩低压蒸汽的热量回收 .....         | 292 |
| 第六节 裂解装置的生产组织 .....             | 293 |
| 一、裂解炉的台数 .....                  | 293 |
| 二、裂解炉的分工问题 .....                | 294 |
| 第七节 裂解装置的最佳化 .....              | 296 |
| 一、最佳化概念 .....                   | 296 |
| 二、用最大值原理对丙烷管式炉裂解操作条件进行最佳化 ..... | 302 |
| 三、用几何规划法对乙烯装置进行最佳化 .....        | 309 |
| 小结 .....                        | 313 |
| 附录 最大值原理简述 .....                | 314 |
| <b>第十章 裂解技术的近况和展望</b> .....     | 315 |
| 第一节 高温短停留时间裂解技术的进展 .....        | 315 |
| 一、毫秒裂解法 .....                   | 316 |
| 二、过热蒸汽稀释管式炉裂解法 .....            | 317 |
| 三、火焰裂解法 .....                   | 318 |
| 四、利用冲击波管研究裂解反应 .....            | 319 |
| 第二节 重质裂解原料的发展 .....             | 321 |
| 一、减压柴油(VGO)直接裂解 .....           | 323 |
| 二、原油和渣油直接裂解 .....               | 326 |
| 三、利用炼厂加工工艺对重质油进行预处理 .....       | 331 |
| 第三节 新裂解方法的研究和开发 .....           | 337 |
| 一、加氢热裂解法 .....                  | 337 |
| 二、催化裂解 .....                    | 339 |
| 第四节 少用原油多生产化工产品的方案 .....        | 340 |
| 一、炼油厂扩大三次加工范围 .....             | 340 |
| 二、炼油装置为裂解装置提供尽可能多的原料 .....      | 341 |
| 三、炼油装置与石油化工装置结合的几个方案 .....      | 341 |
| 小结 .....                        | 344 |

|            |     |
|------------|-----|
| 参考文献 ..... | 345 |
| 附录 .....   | 354 |



# 概 述<sup>[1~15]</sup>

石油化学工业（简称石油化工）就是利用石油和天然气资源，经过各种化学和物理过程生产化工产品的工业。

石油化工所用的原料是很广泛的。包括原油、油田气、天然气、炼厂气、汽油、煤油、柴油、重油、渣油等。

石油化工的生产过程，主要有：裂解、气化、分离、抽提、合成、聚合和缩聚等。其中裂解和分离是生产乙烯等基础原料的最基本的生产过程。气化制合成气近年发展也很迅速。

石油化工的化工产品是多种多样的。其中最重要的，以通俗的说法，有八大基础原料、十四种基本有机原料、三大合成材料以及其它各种化工产品。

八大基础原料是乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯、萘；十四种基本有机原料是甲醇、甲醛、乙醇、乙醛、醋酸、环氧乙烷、环氧氯丙烷、甘油、异丙醇、丙酮、丁醇、辛醇、苯酚、苯酐；三大合成材料是塑料、合成橡胶、合成纤维；其它各种化工产品有化肥、农药、炸药、合成药物、染料、涂料、溶剂、助剂等。各种化工产品广泛用于工农业生产、国防、科学技术和人民生活方面。

从石油和天然气资源，经过各种生产过程，制取基础原料、基本有机原料、合成材料和其它各种化工产品的情况，示于图1。

由图1可以看到，关于原料和产品的概念是相对的，例如汽油、煤油、柴油对炼油工业来说是产品，对石油化工来说是原料。在石油化工内部，乙烯、丙烯……等对于裂解分离过程来说是产品，对于合成过程来说是原料；而醇、醛、酮……是合成过程的产品，它们有的是直接作为产品使用的（如作溶剂等），但它们主要是作为原料用以进一步生产各种有机化工产品。由此可见石油化

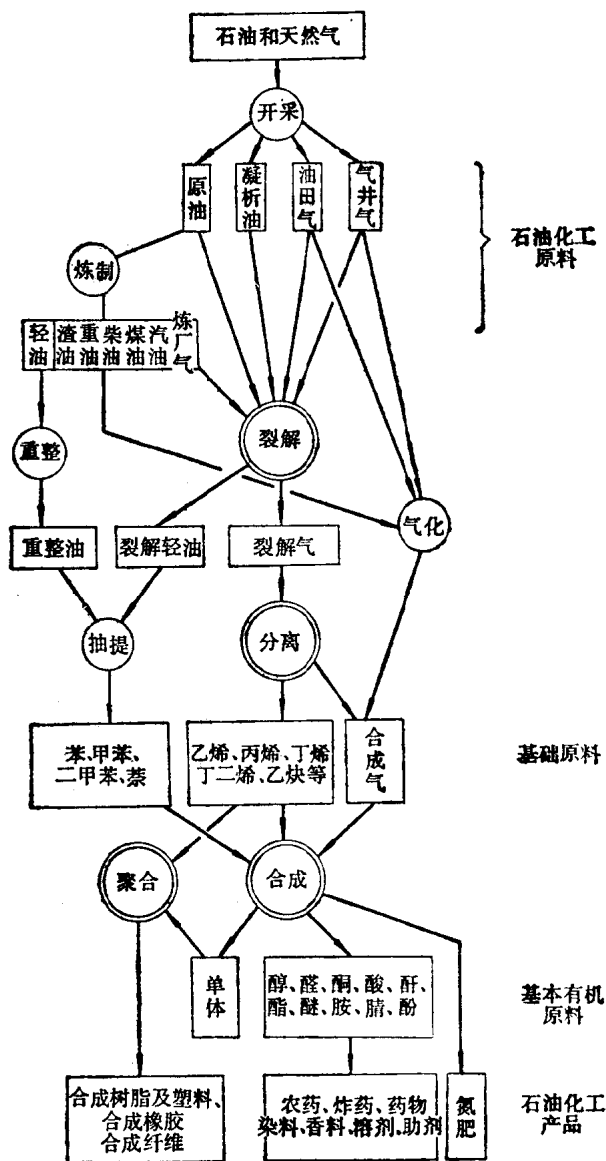


图1 石油化工原料、主要生产过程和主要产品概要图

由此可见石油化

工中的各个部门是相互联系、相互配合、相互依存的, 由此构成一个完整的有机化学工业体系。

这些基础原料是石油化工中最基本的原料, 是生产各种重要的有机化工产品的基础。

现代石油化工的生产途径主要是先将石油系原料中的较大分子的饱和烃“裂解”成为小分子不饱和烃, 然后进行“分离”; 再由小分子不饱和烃“合成”分子大小不同的乃至高分子的化工产品。为什么要先“分”后“合”呢? 主要原因是使烃分子由饱和烃变为不饱和烃, 再由不饱和烃变为多种多样的化工产品。但是现代化工中, 已有许多由饱和烃不经这样的转变直接制取化工产品的例子, 这当然是石油化工中可喜的技术成就和工艺进步。由于烯烃和炔烃分子中分别存在着双键和三键, 比只有单键的烷烃分子有更强的反应活性和选择性, 可以进行烷烃所不能进行的反应, 特别是小分子的不饱和烃如乙烯、丙烯、乙炔, 比各种烷烃能进行的反应种类要多得多, 选择性要好得多, 从而可以制取多种多样的化工产品。这是物质的本性所决定的。此外, 在以乙烯、丙烯、乙炔为基础原料的生产领域中, 已积累了丰硕的技术成果并建立了雄厚的工业基础。由于以上这些原因, 使乙烯、丙烯、乙炔等在作为基础原料方面居于重要地位。正是由于小分子不饱和烃的化学性质活泼, 不可能自然生成而大量存在于自然界中, 所以我们不能直接依靠开采来获得。例如, 石油中主要含有烷烃、环烷烃和芳烃, 其含量因石油来源不同而异; 油田气和天然气中主要含有甲烷, 有的还含有乙烷、丙烷等低级烷烃, 总之基本上都不含烯烃。所以要用“裂解”的方法, 将烷烃、环烷烃分裂为小分子烯烃、炔烃, 再经“分离”得较纯的烯烃或炔烃, 从而“合成”重要的化工产品。通过这样一分一合, 可以最大限度地利用自然资源, 以创造日益增多的社会财富。

图 2、3、4、5 表示了由乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯出发生产各种化工产品的概况。

在石油化工中, 基础原料的生产量是很大的。其中以乙烯的吨位为最大, 丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯的吨位也是相当大的。表 1 列出了各国乙烯的生产能力逐年增长的数字。

目前, 国外往往把一个国家乙烯产量的大小作为衡量该国石油化工发展水平的重要标志。现在乙烯的来源除了少量来自酒精脱水 and 炼厂气、焦炉气分离而得到以外, 绝大部分是用裂解的方法生产的。丙烯的来源除了有一部分由催化裂化气或重整气中分离而得到以外, 很大的数量是裂解过程中的联产物。随着裂解条件的不同, 也可生产乙炔, 还可副产丁二烯和芳烃等。所以裂解和分离是石油化工中的基本生产过程, 为了对这两个基本生产过程的关系和这些基本有机原料先有一个概括的了解, 在图 6 中表示了裂解分离过程的概要。

表 1 各国乙烯生产能力<sup>[15]</sup>

(万吨/年)

| 年 份   | 1977 | 1978 | 1979 | 年 份     | 1977 | 1978 | 1979 | 年 份     | 1977 | 1978 | 1979 |
|-------|------|------|------|---------|------|------|------|---------|------|------|------|
| 美 国   | 1275 | 1368 | 1479 | 西 牙 牙   | 35   | 65   | 108  | 印 度     | 6    | 21   | 23   |
| 日 本   | 491  | 558  | 602  | 巴 西     | 69   | 72   | 74   | 委 内 瑞 拉 | 15   | 20   | 23   |
| 西 德   | 395  | 440  | 483  | 比 利 时   | 50   | 52   | 52   | 阿 根 廷   | 5    | 15   | 17   |
| 荷 兰   | 235  | 264  | 312  | 墨 西 哥   | 44   | 44   | 45   | 芬 兰     | 16   | 16   | 16   |
| 法 国   | 222  | 222  | 239  | 瑞 典     | 35   | 35   | 35   | 奥 地 利   | 10   | 10   | 10   |
| 意 大 利 | 182  | 185  | 195  | 挪 威     | —    | 30   | 30   | 智 利     | 6    | 6    | 6    |
| 英 国   | 165  | 167  | 176  | 卡 塔 尔   | —    | 28   | 28   | 土 耳 其   | 5    | 5    | 5    |
| 加 拿 大 | 72   | 125  | 125  | 澳 大 利 亚 | 13   | 25   | 25   |         |      |      |      |

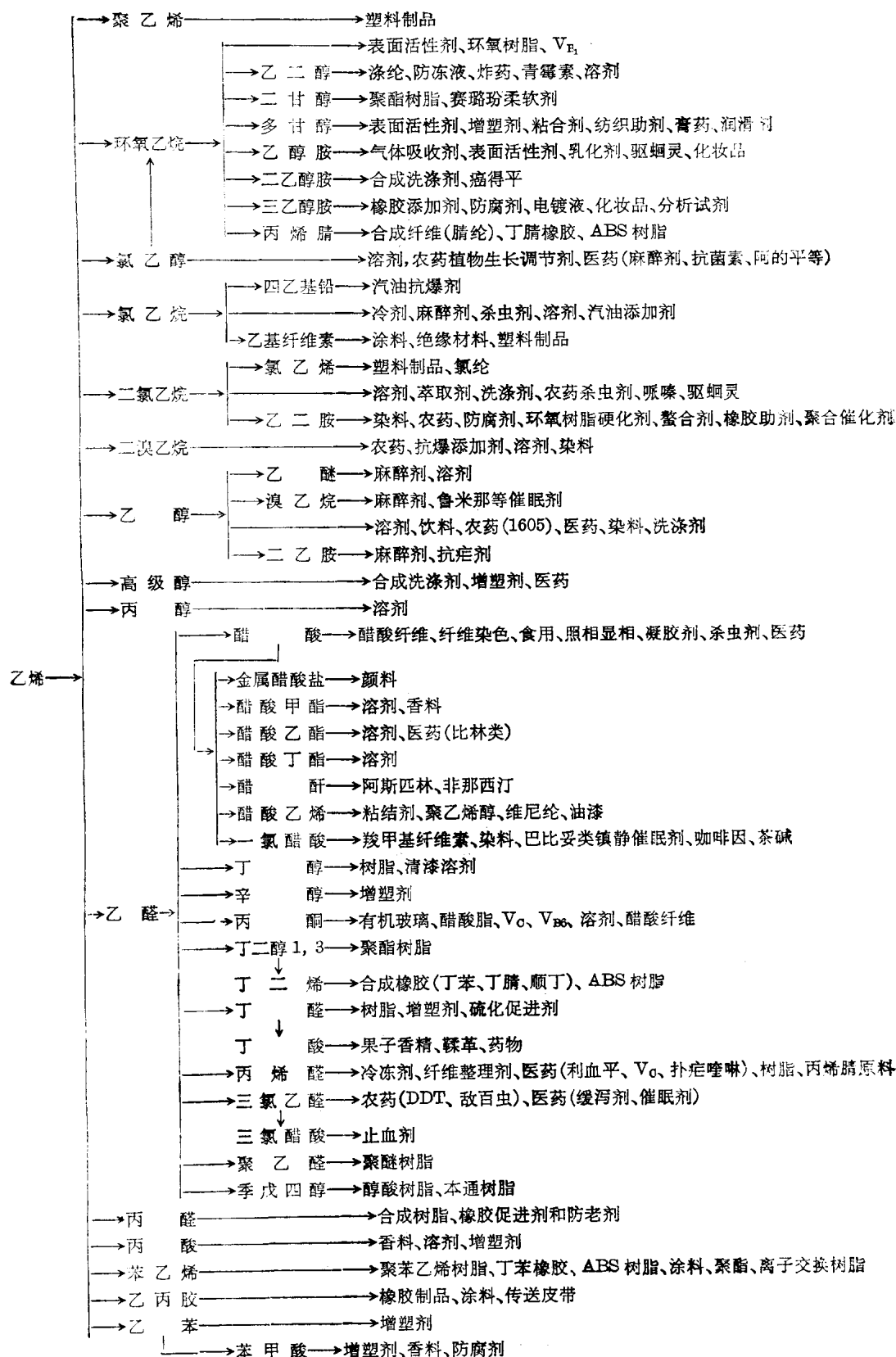


图2 乙烯系统产品

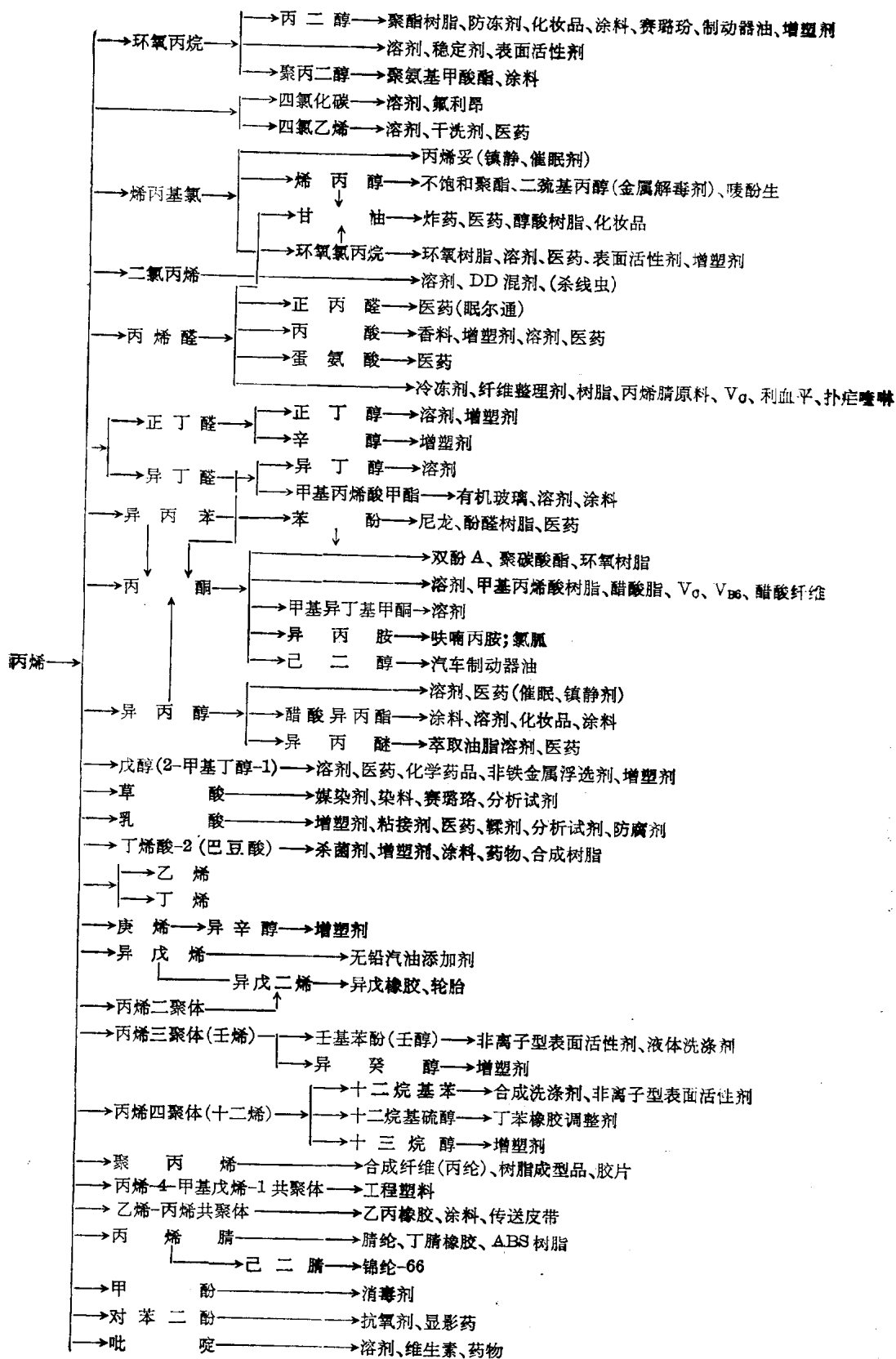


图3 丙烯系统产品

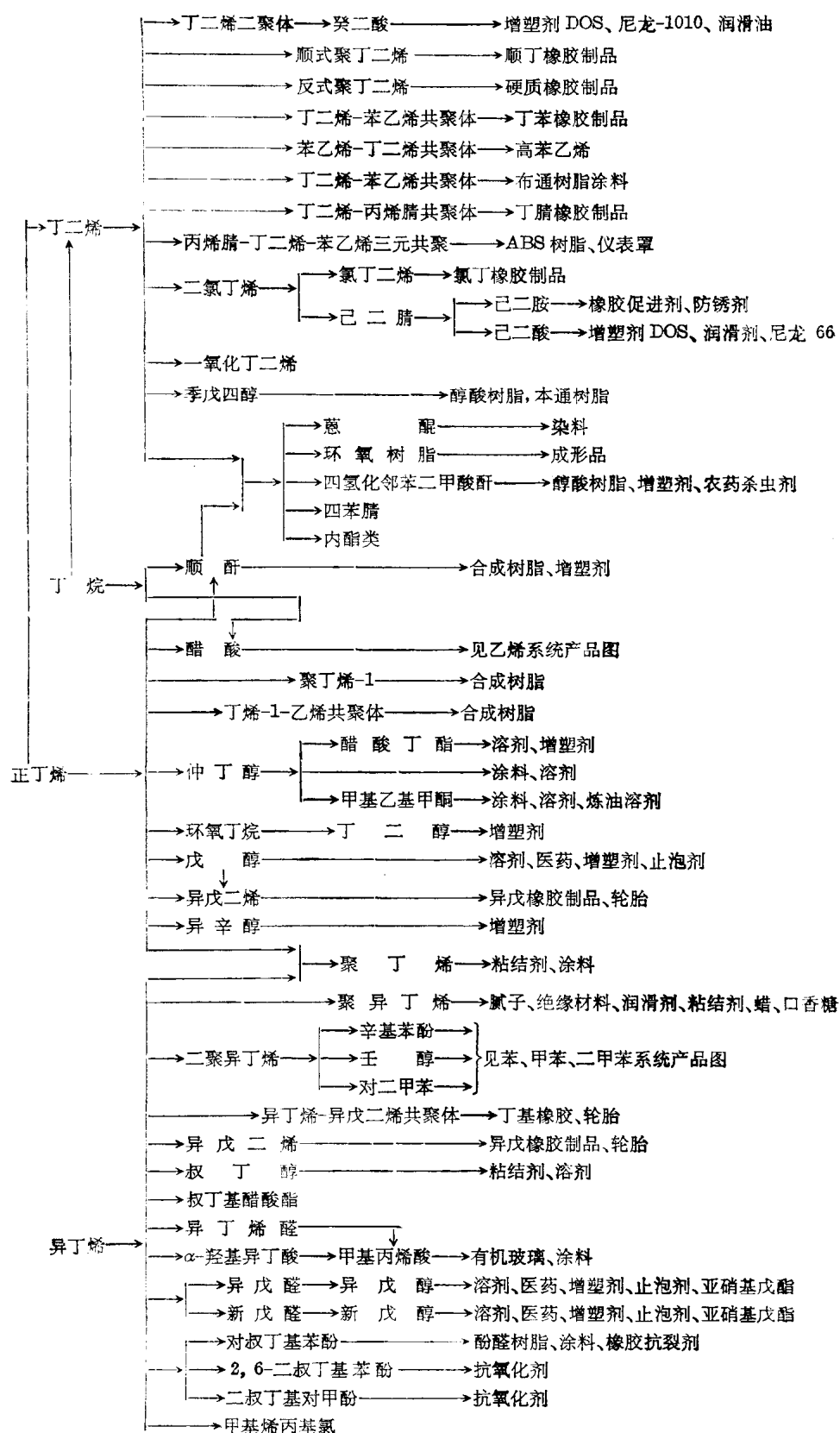


图4 丁烷、丁烯系统产品

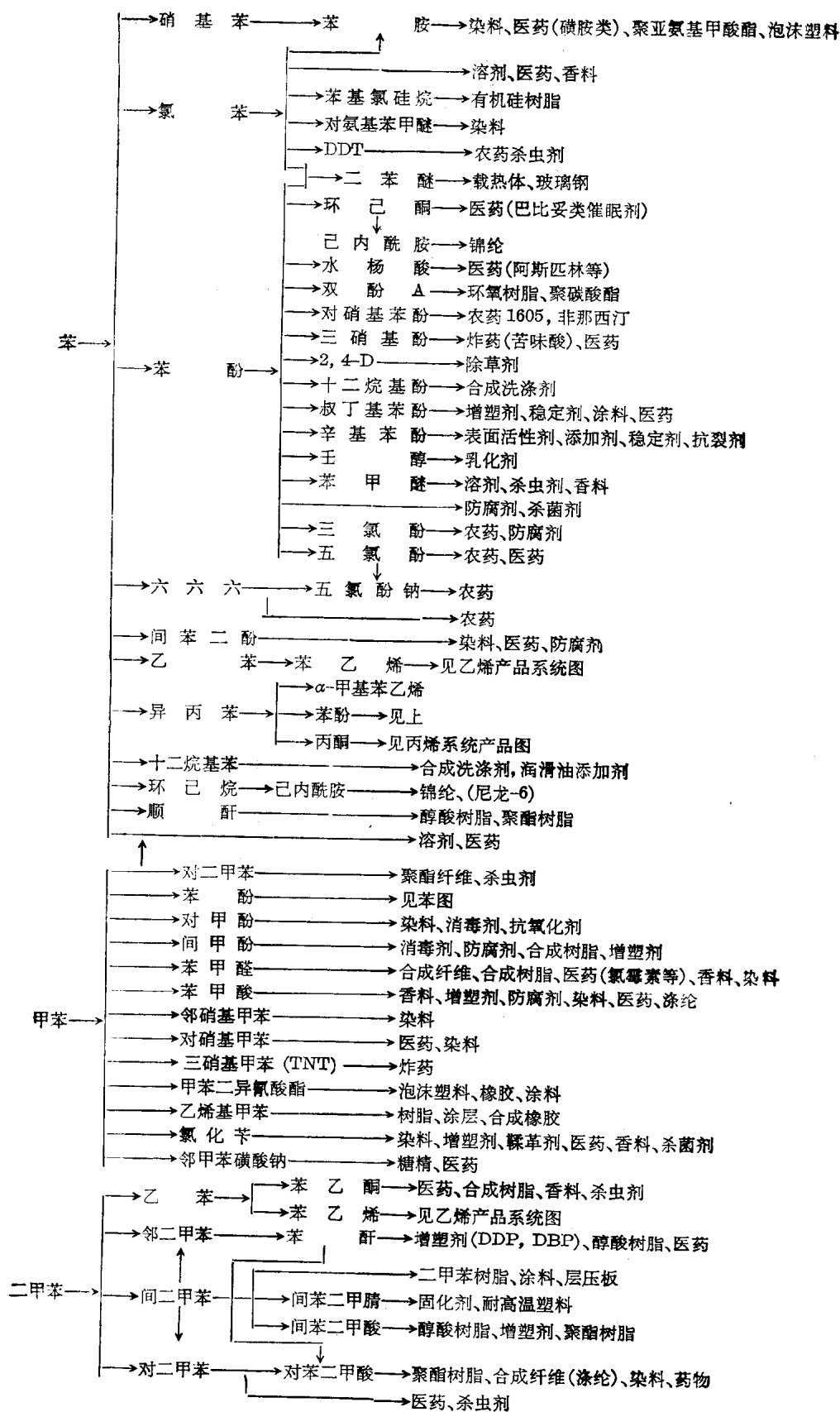


图 5 苯、甲苯、二甲苯系统产品

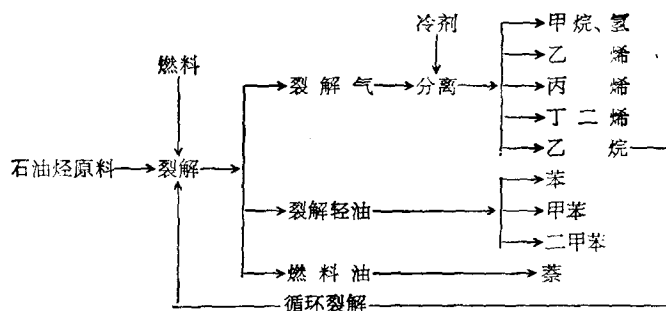


图6 裂解分离过程及其产品的概要图

下面,先说明一下“裂解”的含义。

广义地说凡是有有机化合物在高温下分子发生分解的反应过程都称之为裂解。而石油化工中所谓的“裂解”是指石油烃(裂解原料)在隔绝空气和高温条件下分子发生分解反应而生成小分子烯烃或(和)炔烃的过程。在这个过程中还伴随着许多别的反应,生成一些别的反应产物。

“裂解”是总称,不同的情况,还可以有不同的名称,如单纯加热不使用催化剂的裂解称为热裂解(简称热解);使用催化剂的裂解称为催化裂解;使用添加剂的裂解,随着添加剂的不同,有水蒸汽裂解、加氢裂解等。因为现在石油化学工业中用水蒸汽的热裂解过程最为广泛,所以形成一种习惯,一般称“裂解”,如不加其它说明,就是指水蒸汽热裂解而言。本书就是着重讨论这种裂解过程。

石油化学工业中的裂解与石油炼制工业中的裂化有其共同点,即都符合前面所说的广义定义,但有其不同点,主要区别有二:一是所用温度不同,一般大体以  $600^{\circ}\text{C}$  作为分界,在  $600^{\circ}\text{C}$  以上所进行的过程为裂解,在  $600^{\circ}\text{C}$  以下的过程为裂化;二是生产的目的不同,前者的目的产物为乙烯、丙烯、乙炔,联产丁二烯、苯、甲苯、二甲苯等化工产品,后者的目的产物是汽油等燃料产品。

近年来,石油烃裂解和裂解气分离方面的科学技术进展很快,要叙述的内容也较多。为此,本书集中讨论石油烃的裂解原理与技术,关于裂解气的分离原理与技术将在另一书中讨论。

# 第一章 裂解原料

本章的主要内容是叙述裂解原料的种类和来源,介绍表征各种原料性质的物化指标,讨论原料的各项物化指标与裂解性能的关系;研究不同原料对于裂解生产组织和技术经济的影响以及探讨裂解原料的选择问题和原料路线问题。

## 第一节 裂解原料的来源和种类<sup>[16~32]</sup>

石油化工是以石油和天然气为原料的。用于裂解的原料其来源很广。一般按其相态来看可以分为气态原料和液态原料两大类。气态原料如天然气、油田伴生气和炼厂干气;液态原料如原油及其加工所得的各种油品。按其来源来看,主要有两大方面的原料:一是来自油田开采出来的原油和油田伴生气(属于天然气一类中),来自气田开采出来的天然气,及由此分离出来的乙烷、丙烷、丁烷、凝析油等。二是来自炼油厂一次加工油品(如石脑油、煤油、柴油、重油等),二次加工油品(如焦化汽油、焦化柴油、催化渣油等)以及副产的炼厂气。还有是裂解分离装置本身分离出来循环裂解的乙烷馏分等。现分别介绍于下。

### 一、原 油

石油是蕴藏在地下的可燃性油状液体矿物,它是由植物或动物等有机物遗骸长期受到地层一定的压力和温度和微生物的作用发生复杂的物理化学变化而形成的。它渗透在岩石的微孔中。原油是一种有气味的呈褐色的粘稠状液体。

原油的主要用途是炼制成各种燃料油,为工农业、科学技术,国防和交通运输提供动力能源。它的另一效用是作为化工原料,生产各种有价值的化工产品。

原油是由分子量大小不同的各种烷烃、环烷烃和芳烃所组成的复杂混合物,其中还有不到1%的含氧、含硫和含氮的有机化合物(噻吩、硫醇、硫醚),微量的无机盐和水分。见表1.1-1至表1.1-5。

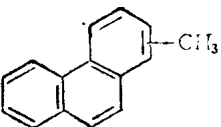
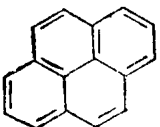
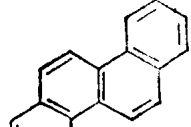
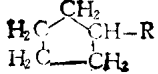
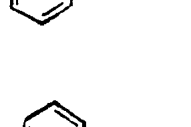
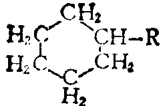
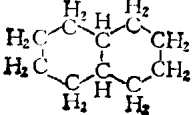
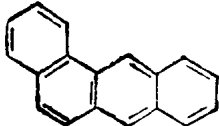
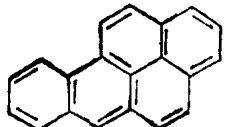
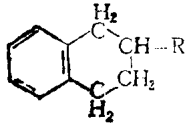
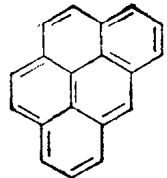
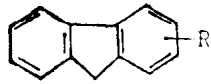
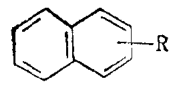
我国原油中钒含量都很低,但镍含量略高。从表1.1-5可以看出我国原油中镍、钒比值较国外原油要高得多,镍的影响也就较钒为大。此外大庆原油中砷含量较美国路易斯安那(可能是世界原油中含砷量最高者)还高五倍左右,这是较少见的情况。

根据石油中各种烃族相对含量的不同,可把石油分为六类:石蜡基(烷基)、环烷基、芳香基、石蜡-环烷基、环烷-芳香基及混合基石油。我国一般把石油分为三大类,一类是石蜡基石油(又称烷基石油),其中烷烃含量较高,芳烃含量较低;一类是环烷基石油(又称沥青基石油)其中环烷烃和芳烃含量较高,烷烃含量较低;还有一类是混合基石油,其中各族烃的含量介乎上两类之间。

我国目前所产的原油,大多数属于石蜡基,著名的大庆原油就是一种低硫、高石蜡基的石油,其中含直链烷烃较多;任丘原油也是这样。以后的讨论中可以知道直链烷烃比环烷烃和芳烃更适合于裂解制烯烃。所以我国所产的原油是很理想的裂解原料,这是我国发展石油化工很有利的条件。

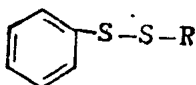
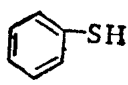
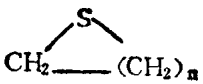


表 1.1-1 原油中的主要烃类及其含量举例

| 名 称 及 分 子 式 |                                                                                               | % (重) | 名 称 及 分 子 式 |                                                                                      | % (重) |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 烷 烃         |                                                                                               |       | 多环芳烃        |                                                                                      | 4     |
| 正构烷烃        | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{R}$                                                            | 14    | 其中:         |                                                                                      |       |
| 异构烷烃        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{R} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$             | 18    | 甲基菲         |    | 0.22  |
|             | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |       | 苊           |    | 0.14  |
| 环烷烃         |                                                                                               |       | 甲基苊         |    | 0.46  |
| 烷基环戊烷       |              | 10    | 蒽           |    | 0.22  |
| 烷基环己烷       |              | 3     | 甲基蒽         |                                                                                      | 0.59  |
| 双环烷烃        |              | 5     | 二甲基蒽        |                                                                                      | 0.38  |
| 芳 烃         |                                                                                               |       | 1, 2-苯稠蒽    |    | 0.13  |
| 烷基苯         |             | 18    | 1, 2-苯稠苊    |   | 0.10  |
| 苯并环烷烃       |            | 5     | 3, 4-苯稠苊    |  | 0.19  |
| 茚           |            | 3     |             |                                                                                      |       |
| 双环芳烃        |            | 17    |             |                                                                                      |       |

注: 分子式中 R— 通常表示  $\text{CH}_3$ —, 后同。

表 1.1-2 原油、直馏产品、裂解产品中的含硫化合物举例

| 名 称   | 分 子 式                                                                               | 存 在 于 |      |      | 名 称     | 分 子 式                                                                                | 存 在 于 |      |      |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|
|       |                                                                                     | 原油    | 直馏产品 | 裂解产品 |         |                                                                                      | 原油    | 直馏产品 | 裂解产品 |
| 硫化氢   | $\text{H}_2\text{S}$                                                                | ✓     | ✓    | ✓    | 二硫化物    |                                                                                      |       |      |      |
| 硫醇    |                                                                                     |       |      |      | 脂肪族二硫化物 | $\text{R}'-\text{S}-\text{S}-\text{R}$                                               |       | ✓    |      |
| 脂肪族硫醇 | $\text{R}-\text{SH}$                                                                | ✓     | ✓    | ✓    | 芳香族二硫化物 |  |       |      | ✓    |
| 芳香族硫醇 |  |       |      | ✓    | 多硫化物    | $\text{R}-\text{S}_n-\text{R}$                                                       |       | ✓    | ✓    |
| 硫醚    |                                                                                     |       |      |      | 噻吩及同系物  |  |       |      | ✓    |
| 直链硫醚  | $\text{R}-\text{S}-\text{R}$                                                        |       | ✓    | ✓    |         |                                                                                      |       |      |      |
| 环状硫醚  |  |       | ✓    | ✓    |         |                                                                                      |       |      |      |