

新世纪理工系列

石油化工 ——过程装备与控制



内 容 简 介

本书基于生产实际和工程应用,重点阐述了石油化工过程工艺、石油化工过程装备、石油化工过程控制的原理、组成及应用知识。旨在增强从事过程工业生产的工程技术人员的基本知识和技术技能,具有较强的系统性、知识性和实用性。

全书共分为五章:第一章绪论部分对化工过程的工艺、制造和设备进行基本概述;第二章介绍了石油化工生产常用的工艺流程;第三章介绍了石油化工生产常用的控制系统;第四章介绍了石油化工生产常用的设备;第五章介绍了石油化工生产常用设备的制造工艺及方法。

本书内容丰富,文字深入浅出,编排上图文并茂,可供从事石油化工生产的工程技术人员使用,也可作为大专院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石油化工——过程装备与控制/于江林等编著. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2008

ISBN 978 - 7 - 81133 - 241 - 4

I. 石… II. 于… III. ①石油化工 - 化工设备②石油化
工 - 过程控制 IV. TE6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 104329 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂
开 本 787mm × 1 092mm 1/16
印 张 19
字 数 415 千字
版 次 2008 年 5 月第 1 版
印 次 2008 年 5 月第 1 次印刷
定 价 36.00 元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E - mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

石油化工是现代国民经济的支柱产业之一。石油化工装置通常是由一系列的过程机器和过程设备按一定的流程方式用管道阀门等连接起来的一个独立的密封连续系统,再配以必要的控制仪表,即能平稳连续地把原油加工成人们需要的各种石油化工产品。石油化工先进生产技术主要依赖于下面几个方面:石油化工原理与技术的创新;石油化工成套装置流程技术的创新;石油化工装备技术的创新;石油化工过程控制技术的创新。因此,石油化工生产中“过程工艺—过程装备—过程控制”三者密不可分,互为依托,相辅相承。

20 世纪 80 年代以来,我国引进了部分国外的石油化工生产技术和大型装备,保证设备良好的运行状态。长周期运行对生产效益有着直接的关系,这就要求技术人员具备丰富的过程工艺、设备及控制方面的知识,不断提高技术管理水平,这样才能把石油化工生产过程装备使用好、维护好、管理好,保证生产过程连续满负荷运行,达到安全、优质、低耗、高效的目的。为此,作者编写了《石油化工——过程装备与控制》一书。本书以石化生产为基础,系统阐述了生产工艺过程及特点,典型装备原理、结构及工作性能,过程设备的制造和使用知识,旨在增强从事石油化工生产的工程技术人员的基本知识和技术技能,提高石油化工生产的技术管理水平。

全书分为五个章节。第一章绪论部分对化工过程的工艺、制造和设备进行基本概述;第二章介绍了石油化工生产常用的工艺流程;第三章介绍了石油化工生产常用的控制系统;第四章介绍了石油化工生产常用的设备;第五章介绍了石油化工生产常用设备的制造工艺及方法。在编写方面,做到系统性与典型性相统一,技术先进性与工程实用性相融合。在内容叙述上,注重由浅入深,简明扼要,通俗易懂。

由于石油化工生产涉及面广,加之作者水平有限,书中不妥甚至错误之处在所难免,敬请从事石油化工生产的同仁们提出宝贵意见。

作者

2008 年 1 月

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 石油化工过程工艺	1
1.1.1 石油化工过程工艺发展概况及特点	1
1.1.2 石油化工过程工艺的典型流程	2
1.2 石油化工过程控制	4
1.2.1 石油化工过程控制的基本要求	4
1.2.2 过程控制系统的特点	4
1.2.3 过程控制系统的发展概况	5
1.3 石油化工过程装备	6
1.3.1 过程装备的特点	6
1.3.2 过程装备的基本要求	7
第 2 章 石油化工过程工艺	8
2.1 原油的化学组成	8
2.1.1 原油的性质	8
2.1.2 原油的元素组成	8
2.1.3 原油的馏分组成	8
2.1.4 原油的烃类组成	9
2.1.5 原油中的非烃化合物	10
2.2 原油蒸馏过程	12
2.2.1 原油的预处理	12
2.2.2 原油蒸馏	14
2.3 热加工过程	21
2.3.1 热加工过程的基本原理	21
2.3.2 延迟焦化	22
2.4 催化加工过程	26
2.4.1 催化裂化	26

2.4.2 催化重整	42
2.4.3 加氢裂化	47
第3章 石油化工过程控制	54
3.1 石油化工过程控制概述	54
3.1.1 生产过程自动化系统所包含的内容	54
3.1.2 过程控制系统的组成及分类	56
3.2 过程检测技术及仪表	57
3.2.1 压力检测	57
3.2.2 温度检测	61
3.2.3 流量检测	62
3.2.4 物位检测	65
3.3 过程控制装置	70
3.3.1 变送器	70
3.3.2 调节器	74
3.3.3 执行器	78
3.4 过程控制系统	84
3.4.1 简单过程控制系统	84
3.4.2 复杂过程控制系统	88
3.4.3 计算机过程控制系统	100
3.5 先进控制系统介绍	111
3.5.1 自适应控制系统	111
3.5.2 预测控制系统	112
3.5.3 专家控制系统	113
3.5.4 模糊控制系统	114
3.5.5 人工神经网络控制系统	116
3.6 石油化工过程控制系统应用方案	117
3.6.1 流体输送设备的控制	117
3.6.2 化学反应器的控制	120
3.6.3 传热设备的自动控制	123
3.6.4 分馏塔的自动控制系统	124

3.6.5 重油催化裂化装置的自动控制系统	133
第4章 石油化工过程装备	149
4.1 塔设备	149
4.1.1 塔设备的应用及分类	149
4.1.2 板式塔的结构及特点	151
4.1.3 填料塔的结构及特点	158
4.1.4 其他常用工艺塔	163
4.2 石油化工生产中的传热设备	165
4.2.1 传热设备的特点和分类	165
4.2.2 管壳式换热器	166
4.2.3 管式加热炉	172
4.3 石油化工过程用泵	184
4.3.1 泵的分类及特点	184
4.3.2 离心泵	186
4.3.3 其他常用泵	195
4.4 石油化工过程用压缩机	203
4.4.1 石油化工用压缩机的分类及特点	203
4.4.2 活塞式压缩机	204
4.4.3 离心式压缩机	215
第5章 石油化工设备制造	224
5.1 石油化工设备用材料	224
5.1.1 低碳钢	224
5.1.2 低、中合金耐热钢	228
5.1.3 低合金高强钢	234
5.1.4 低温钢	238
5.1.5 常用不锈钢	240
5.1.6 常用的有色金属及其合金	249
5.1.7 石油化工设备中的异种金属焊接	257
5.2 石油化工设备制造工艺	260
5.2.1 石油化工设备特点	260

5.2.2 设备主要构件制造.....	261
5.3 石油化工设备组装	278
5.3.1 组装工艺要求	278
5.3.2 组装单元及其划分.....	279
5.3.3 组装方式及过程.....	280
5.4 设备的制造质量检验与试压	281
5.4.1 设备制造质量检验.....	281
5.4.2 设备试压.....	293
参考文献	295

第 1 章 绪 论

过程工业是以流程性物料为主要处理对象,在生产过程中以特定的工艺条件,通过过程装备完成一系列的物理、化学过程,从而改变物质的状态、结构、性质,得到满足使用要求的产品。过程工业的生产特点是整个生产工艺都在装置内密闭状态下连续完成。

通常把以石油、天然气为基础的有机合成工业,即石油和天然气为起始原料的有机化学工业称为石油化学工业,简称石油化工。

石油化工生产过程中涉及到物质状态、结构、性质的变化,原油经过加工得到各种合成纤维、合成塑料、合成橡胶等最终产品。在这些过程中需要使用多种机器、设备,如各种型式的压缩机、泵、换热器、反应设备、塔设备、干燥设备等,以完成生产过程中的各种化学反应、热交换、不同成分的分离、各种原料的(包括中间产物)传输、气体压缩、原料和产品的储存等。为保证各种机器设备正常运行,在关键的部位还要设置各种参数显示和控制装置,如压力表、温度计、流量计、液位计或相应的自动检测、控制装置等。

过程工艺、过程控制、过程装备是过程工业生产的基础。工艺是先导,装备是主体,控制是保证。整个生产工艺过程都在装置内完成,生产工艺是过程装置的软件,过程装置是实施生产工艺的硬件。过程控制是过程工业中的重要组成部分,直接影响到生产的正常进行。这三大主体相辅相承保证了石油化工生产的安全运行。

1.1 石油化工过程工艺

石油化工按其加工与用途来划分有两大分支,一是石油经过炼制,生产各种燃料油、润滑油、石蜡、沥青、焦炭等石油产品;二是把蒸馏得到的馏分油进行热裂解,分离出基本原料,再合成生产各种石油化学制品。前一支是石油炼制工业体系,后一支是石油化工体系。炼油和化工二者是相互依存、相互联系的,是一个庞大而复杂的工业部门,其产品有数千多种。它们的相互结合和渗透,不但推动了石油化工的技术发展,也是提高石油经济效益的主要途径。

1.1.1 石油化工过程工艺发展概况及特点

石油化工是 20 世纪 20 年代在美国兴起的。1917 年,美国 C. Ellis 利用炼油厂气中的丙烯合成了异丙醇,并付诸工业化,成为世界上第一个石油化学品,这标志着石油化工的开端。1923 年,出现了第一个以裂解乙烯为原料的石油化工产品,从此改变了单纯用煤及农林产品为原料制取有机化学品的局面。此后,以石油天然气为原料生产合成纤维、塑料、合成橡胶的技术迅速发展。我国的石油化工起步于 20 世纪 50 年代末 60 年代初。第一套工业规模的乙烯装置是在 50 年代由前苏联援助、在兰州合成橡胶厂内建立的年产 5 000 吨乙烯装置。该装置于 1961 年投产,取代了原来以粮食酒精为原料合成橡胶的路线,从此开始

了我国的石油化学工业。20世纪60年代大庆油田开发以后,我国石油炼制工业有了很大规模的发展。70年代,北京燕山和上海金山两个石化企业的建设,使我国形成了初具规模的石化企业。特别是1983年成立中国石化总公司以后,对全国重要的炼油、石化、化纤和部分化肥企业集中领导,统筹规划。十几年来,石化工业有了很大的发展,生产能力和产品质量持续稳定增长,基本上形成了一个完整的具有相当规模的工业体系。

近年来,石油化工技术的发展主要表现为大型化、综合化,公司规模扩大后资源利用得更好,成本下降,经济效益大大提高,石油加工深度愈高,经济效益越显著。石油工业技术的另一重要发展方向是采用节约能源和原料的工艺,采用直接合成技术以降低原料消耗。当今为满足越来越严格的环保要求,迎接日益激烈的市场竞争的挑战,工业界正在经历一场重大的结构调整。应用先进控制技术和信息技术,采取一切可能的措施降低成本,各大公司或企业的横向兼联合,大型化、综合化的步伐迈得更大。

1.1.2 石油化工过程工艺的典型流程

石油化工工业装置较多,它们是石油化工厂的基本生产单元,每个装置都有自己的工艺特点和生产任务。根据石油化工厂主要产品的不同,石油化工厂的流程可分为三种类型:(1)燃料型,以汽油、煤油、柴油等燃料为主要产品;(2)润滑油型,除汽油、煤油、柴油等燃料外还生产润滑油;(3)化工型,在生产燃料的同时,还综合利用石油化工厂气体以生产各种石油化工产品。

1. 燃料型加工流程

在石油产品中,燃料在数量上占绝大部分。轻质油如汽油、煤油、柴油等,主要用于交通运输;重质燃料如燃料油等,主要用于船舶、锅炉和发电。

目前,各国对轻质原料的需求不断增加,从原油蒸馏得到的直馏轻馏分的数量有限,远不能满足对轻质燃料油的要求。燃料油生产的一个重要问题是如何将原油中的重质油甚至是渣油转化成轻质燃料产品。因此,一个燃料型的石油化工厂的生产过程主要是由原油蒸馏、重质油轻质化以及轻质油精制等几部分构成。下面就列举一个燃料型石油化工厂的典型工艺流程,如图1-1所示。

流程中将温常减压蒸馏得到的渣油进行重油催化和焦化,提高了轻质油产率。目前,此流程比较普遍。

2. 润滑油型加工流程

润滑油的产量在石油产品中虽仅占1%~5%,但其产品种类繁多,在国民经济中占很重要的地位。图1-2为润滑油型石油化工厂的典型流程。该流程除得到各种石油燃料外,通过对减压馏分的精制、脱蜡等工艺还可以得到多品种的润滑油馏分。

3. 化工型加工流程

近年来,石油已逐渐成为有机合成工业的主要原料资源,石油化工厂也逐渐从单纯生产石油产品转化为综合利用石油资源的工厂。在化工型工厂中,除生产各种燃料外,还利用催化的气体产物和催化重整产生的芳香烃等作原料,生产合成橡胶、合成纤维、塑料、合成氨等各种石油化工产品。图1-3为燃料—化工型流程的示意图。

本书中的第二章,根据原油的加工顺序,详细介绍了石油化工厂的主要工艺过程,包括原油的蒸馏、热加工过程和催化加工过程。

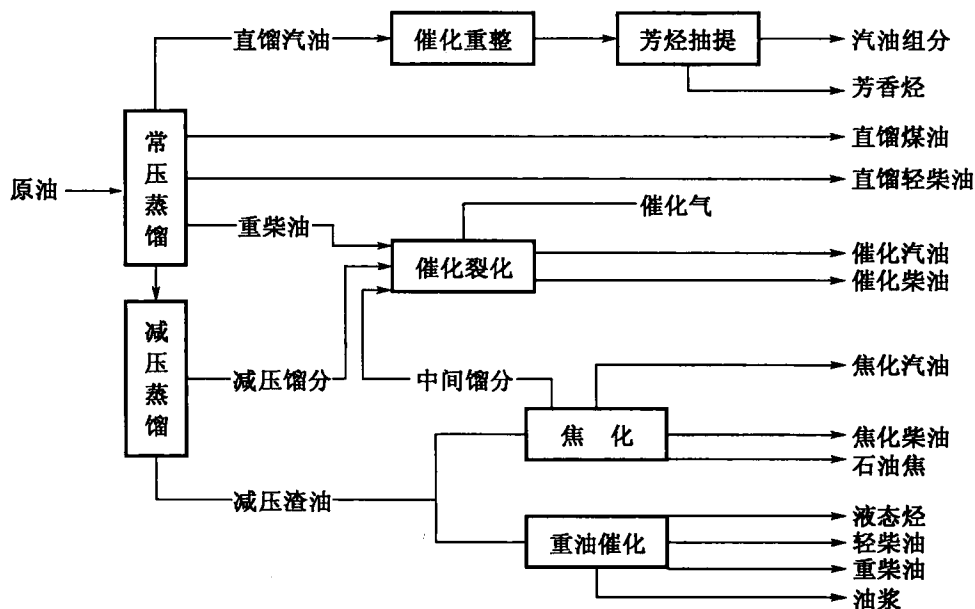


图 1-1 燃料型工艺流程图

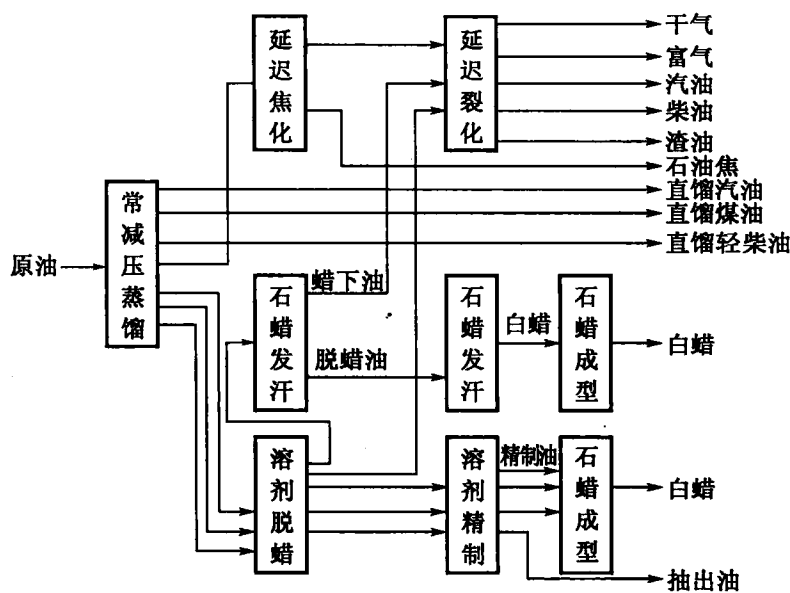


图 1-2 燃料—润滑油型工艺流程图

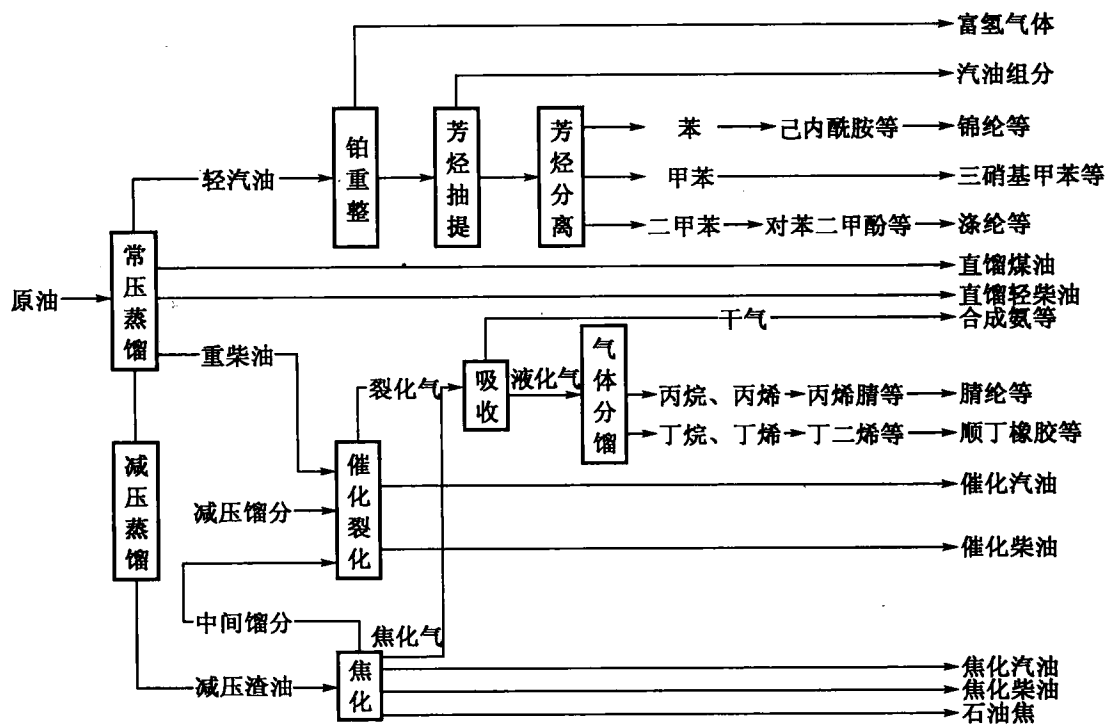


图 1-3 燃料—化工型工艺流程图

1.2 石油化工过程控制

过程装备控制是对过程设备及其系统的状态和工况进行检测、控制，以确保生产工艺有序稳定进行，提高过程装备的可靠度和功能可利用度。

1.2.1 石油化工过程控制的基本要求

石油化工过程工业生产的自动控制主要是针对温度、压力、流量、液位、成分和物性参数的控制问题，其基本要求可归纳为三项，即安全性、经济性和稳定性。安全性是指在整个生产过程中，确保人身和设备的安全，通常采用参数越线报警、事故报警和连锁保护等措施加以保证。由于过程工业高度连续化和大型化的特点，通过在线故障预测和诊断，设计容错控制系统等手段，进一步提高运行的安全性。经济性，是指在通过对生产过程的局部优化或整体优化控制，达到降低生产成本、高生产效率和能量充分利用的目的。稳定性的要求是指控制系统具有抑制外部干扰，保持生产过程长期稳定运行的能力。

1.2.2 过程控制系统的特点

1. 系统由过程检测控制仪表组成

一个过程控制系统由被控过程和过程检测控制仪表两部分组成。设计过程控制系统

时,必须根据过程的特性和工艺要求,选用过程检测控制仪表组成控制系统,然后通过调整调节器的 PID 参数,使系统运行于最佳状态,实现对生产过程的最佳控制。

2. 被控过程的多样性

在现代生产过程中,由于生产规模不同,工艺要求各异,产品品种多样,因此被控过程的形式是多种多样的。有些生产过程具有大惯性、大延时(大滞后)的动态特性和严重的非线性的特点;有些生产过程的工作机理复杂(如发酵、生化过程等),至今尚未被人们所认识,因此很难用目前的解析方法或过程辨识方法求得其精确的动态数学模型,要设计出能适应各种过程的最佳控制系统是比较困难的。

3. 被控过程的多样性

随着现代工业生产的迅速发展,生产工艺条件变得越来越复杂,对过程控制系统的要求也越来越高。为了满足生产要求,过程控制中的控制方案十分丰富,常有单变量控制系统、多变量控制系统、常规仪表控制系统、计算机集散控制系统和现场总线控制系统等。

4. 控制过程多属缓慢过程和参量控制

被控过程多属大惯性、大时延的过程,因此决定了控制过程是一个缓慢的过程。另外,在石油、化工、冶金、电力等生产过程中,常用压力、温度、流量、液位(物位)、成分、pH 值等参量来衡量其生产过程是否正常,必须对这些参量进行自动检测和自动控制,因此过程控制多半属参量控制。

5. 定值控制是过程控制的一种主要形式

目前,在生产过程中,多数生产工艺要求被控参数保持恒定或在很小范围内变化。因此,过程控制的主要目的是如何减小或消除外界扰动对被控参数的影响,使其稳定在给定值上,以达到优质高产、低消耗的目的,所以定值控制是过程控制的一种主要形式。

1.2.3 过程控制系统的发展概况

随着现代工业生产的迅速发展,作为自动控制技术重要部分的过程控制技术也得到迅猛发展,并达到新的水平。回顾工业生产自动化的发展历程,大致经历了下述几个阶段。

1. 仪表化与局部自动化阶段

20 世纪五六十年代,一些工厂企业实现了仪表化与局部自动化,这是过程控制发展的第一个阶段。这个阶段的主要特点是:检测和控制仪表主要采用基地式仪表和部分单元组合仪表(多数是气动仪表),组成单输入—单输出的单回路定值控制系统,对生产过程的热工参数,如温度、压力、流量和液位进行自动控制。控制目的是保持这些参数的稳定。过程控制系统的设计、分析的理论基础是以频率法和根轨迹法为主体的经典控制理论。

2. 综合自动化阶段

20 世纪六七十年代,由于工业生产的不断发展,对过程控制提出了新的要求。电子技术的发展也为生产过程自动化的发展提供了完善的条件,过程控制的发展进入第二个阶段。在这个阶段,出现了一个车间乃至一个工厂的综合自动化。其主要特点是:大量采用单元组合仪表(包括气动和电动)和组装式仪表。同时,电子计算机开始应用于过程控制领域,实现直接数字控制(DDC)和设定值控制(SPC)。在系统结构方面,为提高控制质量与实现一些特殊的控制要求,相继出现了各种复杂控制系统,例如串级、比值、均匀和前馈—反馈控制等。在过程控制理论方面,除了采用经典控制理论外,开始应用现代控制理论以解决实际生

产过程中遇到的更为复杂的问题。

3. 全盘自动化阶段

20 世纪 70 年代以来,过程控制技术进入了飞速发展阶段,实现了全盘自动化。微型计算机(以下简称微机)广泛应用于过程控制领域,对整个工艺流程,全工厂,乃至整个企业集团公司进行集中控制和经营管理以及应用多台微机,对生产过程进行控制和多参数综合控制,是这一阶段的主要特点。在检测变送方面,除了热工参数的检测变送以外,黏度、湿度、pH 值及成分的在线检测与数据处理的应用日益广泛。模拟过程检测控制仪表的品种、规格增加,可靠性提高,具有安全火花防爆(DDZ-II)性能,可用于易燃易爆场合。以微处理器为核心的单元组合仪表正向着微型化、数字化、智能化和具有通信能力方向发展。过程控制系统的结构方面,也从单参数单回路的仪表控制系统发展到多参数多回路的微机控制系统。微机控制系统的发展经历了直接数字控制、集中控制、分散控制和集散控制几个发展阶段。20 世纪 90 年代,又出现了现场总线控制系统(Fieldbus Control System, FCS),它是继计算机技术、网络技术和通信技术得到迅猛发展后,与自动控制技术和系统进一步结合的产物。它的出现使控制系统中的基本单元——各种仪表单元也进入了网络时代,从而改变了传统回路控制系统的基本结构和连接方式。现场总线控制系统是一种全分散、全数字化、智能化、双向、互联、多变量、多点和多站的通信和控制系统。它的出现给过程控制系统带来了一次全新的革命性的变化,是过程控制系统的发展方向。

本书中的第三章主要介绍了过程控制的特点、检测仪表和过程控制系统,并针对生产中的典型控制装置进行了详细分析。

1.3 石油化工过程装备

在过程工业中,过程装备是为过程工艺服务的,是完成过程生产的主要生产工具;许多先进的过程生产工艺必须借助于过程设备来实现,否则其发展将受到严重制约。过程装备按其所能实现的单元操作能力可归纳为几大类通用的典型设备,即化学反应设备、物料输送设备、分离设备、传热设备(包括蒸发设备、结晶设备和干燥设备)、粉碎设备以及储存设备等。习惯上将静止的装置称为过程设备,如换热器、塔器、反应容器、储存容器及锅炉等;有运动部件的装置称为过程机器,如泵、压缩机、离心机等。两者结合起来称为过程装备。

1.3.1 过程装备的特点

近年来,随着科学技术的发展,过程设备逐渐向多功能、大型化、成套化和专业化方向发展,呈现出以下特点。

(1) 功能原理多种多样

过程设备的用途、介质特性、操作条件、安装位置和生产能力千差万别,往往要根据功能、使用寿命、质量、环境保护等要求,采用不同的工作原理、材料、结构和制造工艺单独设计,因而过程设备的功能原理多种多样,是典型的非标设备。

(2) 机电一体化

新设备是新工艺的摇篮。为使过程设备高效、安全地运行,不仅需要控制物料的流量、温度、压力、停留时间等参数,还需同时检测设备的安全状况。

(3)外壳一般为压力容器

过程设备通常是在一定温度和压力下工作的,虽然型式繁多,但一般都由限制其工作空间且能承受一定压力的外壳和各种各样的内件组成。这种能承受压力的外壳就是压力容器。

1.3.2 过程装备的基本要求

过程装备最基本的要求是满足安全性与经济性。安全是核心,在充分保证安全的前提下尽可能做到经济。经济性包括经济的制造过程,经济的安装、使用与维护,而设备长期安全可靠地运行本身就是最大的经济。对一个连续生产的过程装置,停产一天所造成的经济损失就可能大大超过单台设备的成本。在满足工艺要求的前提下,为了确保安全性和经济性,过程装备应满足以下基本要求。

(1)结构合理,安全可靠

过程设备上所有部件都必须有足够的强度、刚度和稳定性。可靠的密封性和一定的耐久性。耐久性取决于使用年限,过程设备的使用年限一般决定于介质的腐蚀情况,在反复载荷、高温操作或流体振动的情况下,其寿命还取决于设备的疲劳、蠕变及振动磨损等因素。通常,过程设备的设计寿命为10~30年。

(2)先进的技术经济指标

技术经济指标是衡量过程设备优劣的重要参数。如果技术经济指标过低,过程设备就缺乏市场竞争力,将被淘汰。技术经济指标主要包括设备的制造、运输与安装成本,生产效率,原料及能量消耗系数等。

(3)运转性能好

要求操作简单,运转方便;噪音低,振动小;能连续运行、自动化程度高;易于清洗、装拆和检修;便于控制,能检测或自动检测流量、温度、压力、浓度、液位等状态参数。

(4)优良的环保性能

随着社会的进步,人们的环保意识日益加强,产品的竞争趋向国际化,过程设备失效的外延也在不断扩大,它不仅是指爆炸、泄漏、生产效率降低等功能失效,还应包括环境失效。如有害物质泄漏至环境中、噪音、设备服役期满后无法清除有害物质、无法翻新或循环利用等也应作为设计选用考虑的因素。上述要求很难全部满足,设计选用时应针对具体问题具体分析,满足主要要求,兼顾次要要求。

本书的第四章和第五章主要介绍了石油化工过程装备及制造工艺。对石油化工生产中常用装备的基本结构、分类、特点、应用范围和选用原则等进行阐述与分析。

过程装备与控制是机、电、仪一体化连续的复杂系统,它需要长周期稳定运行,并且系统中的各组成部分(机泵、过程单元设备、管道、阀、检测仪表、计算机系统)均互相关联、互相作用和互相制约。

石油化工过程装备与控制技术一是要以机械工程为主干与石油化工工艺过程紧密结合,创新单元工艺装备;二是与信息技术和控制工程密切结合,实现智能监控和机电一体化;三是不仅研究单一的设备和机器,而且更主要的是研究与过程生产融为一体的机、电、仪连续复杂系统,在工程上就是要设计建造石油化工过程工业大型成套装备。因此要密切关注其他领域学科的新的动向,博采众长、集成创新,把诸多学科最新研究成果之他山之石为我所用,不断探索石油化工过程装备与控制的新工艺、新技术和新方法。

第2章 石油化工过程工艺

2.1 原油的化学组成

2.1.1 原油的性质

原油是从地下深处开采出来的黄色乃至黑色的流动或半流动的黏稠液体。产地不同,其性质也有不同程度的差异。绝大多数原油的相对密度介于 0.8~0.98 之间。在商业上,按相对密度把原油分为轻质原油(相对密度 $\leq 0.865\text{ g/cm}^3$)、中质原油(相对密度为 0.865~0.934 g/cm^3)、重质原油(相对密度为 0.934~1.000 g/cm^3)、特重质原油(相对密度 $\geq 1.000\text{ g/cm}^3$)。我国主要油区原油的凝点及蜡含量较高,庚烷沥青质含量较低,相对密度大多在 0.85~0.95 之间,属偏重的常规原油。轻质原油在世界上的储量较少,青海冷湖原油即属此类轻质原油。

2.1.2 原油的元素组成

原油基本上由 C、H、S、N、O 五种元素组成,原油中碳的质量分数一般为 83%~87%,氢的质量分数为 11%~14%,硫的质量分数为 0.05%~8%,氮的质量分数为 0.02%~2%,氧的质量分数为 0.05%~2%。除上述五种主要元素外,原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。

氢/碳原子比(H/C)是研究原油的化学组成与结构,评价原油加工过程的主要参数。烷烃的 H/C 最大;环烷烃的 H/C 次之;芳香烃的 H/C 最低。同一族烃类中,随相对分子量增大,H/C 下降。在原油加工转化为产物的过程中,总的碳含量和氢含量是维持不变的。

2.1.3 原油的馏分组成

原油是一种多组分的复杂混合物,其沸点范围很宽,从常温一直到 500℃以上。炼油厂中的第一步加工就是初馏,即按原油中各组分沸点的差别,用蒸馏的方法,使原油得到初步的分离。初馏时,通常把石油按沸点不同“切割”成几个部分,即所谓的馏分(fraction)。每个馏分的沸点范围称馏程或沸程。馏分的含义为馏出的部分,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。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。各种馏分常被冠以汽油、煤油、柴油或润滑油等石油产品的名称,但必须明确:第一,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,才能成为合格的

石油产品;第二,同一石油馏分,根据需要可加工成不同的石油产品。

为便于讨论问题统一称呼,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℃)之间的轻馏分称为汽油馏分(也称轻油或石脑油馏分),常压蒸馏 200℃(或 180℃)~350℃之间的中间馏分称为煤柴油馏分或称常压瓦斯油(简称 AGO),相当于常压下 350℃~500℃的高沸点馏分称为润滑油馏分或称减压瓦斯油(简称 VGO),而减压蒸馏后残留的大于 500℃的油称为减压渣油(简称 VR)。与国外原油相比,我国主要油田原油中的大于 500℃减压渣油的含量都较高,小于 200℃的汽油馏分含量较少。原油中的汽油馏分含量低、渣油含量高是我国原油馏分组成的一个特点。

2.1.4 原油的烃类组成

从化学组成来看,原油中主要含有烃类和非烃类两大类成分。烃类和非烃类存在于原油的各个馏分中,但因原油的产地及种类不同,烃类和非烃类的相对含量差别很大。有的原油(轻质原油)烃类含量可高达 90%以上,但有的原油(重质原油)烃类含量甚至低于 50%。在同一原油中,随着馏分沸程增高,烃类含量降低而非烃类含量逐渐增加。在最轻的轻油馏分中,非烃类的含量很少,烃类占绝大部分,即使从含硫原油得到的汽油馏分,烃类的含量也可达 98%~99%。反之,在高沸点的石油馏分,尤其是在减压渣油中,烃类的含量将有明显的降低。

原油中主要含有烷烃、环烷烃、芳香烃,一般不含有烯烃。在不同的原油中,各族烃类含量相差较大;在同一种原油中,各族烃类在各个馏分中的分布也有很大的差异。

1. 烷烃

直链或带支链而无环结构的正构和异构烷烃是原油的主要组分之一。不同类型原油的烷烃含量不同,有高达 50%~70%或低至 15%以下的。在高温高压下,正构烷烃中 $C_1 \sim C_4$ 是气体、 $C_5 \sim C_{15}$ 是液体、大于 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,主要存在于汽油和柴油中,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原油中,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,蜡的含量多少对于油品低温性能影响很大。蜡分为石蜡和地蜡,石蜡主要由正构烷烃组成,是板状或带状结晶,而地蜡的主要成份是环烷烃,呈针状结晶。一般把蜡含量低于 2.5%的原油称为低蜡原油,蜡含量在 2.5%~10.0%之间的原油称为含蜡原油,蜡含量高于 10.0%的原油称为高蜡原油。

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

2. 环烷烃

环烷烃是石油的主要成分之一,也是润滑油组成的主要组分。

在石油中所含的环烷烃主要是环戊烷和环己烷及其衍生物。环烷烃在石油各馏分中的含量是不同的,它们的相对含量随馏分沸点的升高而增加。但在重的石油馏分中,因芳香烃的增加,环烷烃则逐渐减少。一般说来,汽油馏分中的环烷烃主要是单环环烷烃,在煤油、柴油馏分中除含有单环环烷烃以外,还出现了双环及三环环烷烃,而在高沸点馏分中则包括了

单、双、三环以及更多环的环烷烃。

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黏温性能和润滑性能,是汽油、喷气燃料和润滑油的良好组分。

3. 芳香烃

芳香烃是含有苯环的烃类,也是原油的主要组分之一。芳香烃在轻汽油(小于 120℃)中含量较少,而在较高沸点(200℃~300℃)馏分中含量较多。一般在汽油馏分中主要含有单环芳烃,煤油、柴油及润滑油馏分中不但含有单环芳烃,还含有双环及三环芳烃。三环及多环芳烃主要存在于高沸馏分及残油中。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黏温性能很差,并易氧化生成胶质,因此必须通过精制除去。

4. 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。烯烃分子中因为有双键,所以化学性质很活泼,它可与多种物质反应。在空气中易氧化生成酸性物质和胶质,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。

2.1.5 原油中的非烃化合物

石油中含有相当数量的非烃化合物,尤其是在石油重质馏分和减压渣油中其含量更高。组成石油的主要元素是碳和氢,而硫、氮、氧等杂元素总量一般占 1%~5%。但是在石油中硫、氮、氧主要不是以元素形态存在而是以化合物形态存在。因此从非烃化合物角度来看,它们在石油中的含量就非常可观了。

为了更好地解决石油加工和产品应用中的一些问题,同时也为了合理利用非烃化合物这部分石油资源,就必须对石油中的非烃化合物的化学组成、存在形态及分布规律等有所认识。

1. 含硫化合物

硫在石油中大多以有机硫化物形式存在。不同原油的含硫量相差很大。通常将含硫量高于 2.0% 的石油称为高硫石油,低于 0.5% 的称为低硫石油,介于两者之间的称为含硫石油。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的升高,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。

硫在石油中的存在形态已经确定的有:元素硫、硫化氢、硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩等类型的有机含硫化合物,此外尚有少量其他类型的含硫化合物。这些含硫化合物按性质划分时,可分为两大类,活性硫化物和非活性硫化物。活性硫化物主要包括元素硫、硫化氢和硫醇等,它们的共同特点是对金属设备有较强的腐蚀作用;非活性硫化物主要包括硫醚、二硫化物和噻吩等对金属设备无腐蚀作用的硫化物,经受热分解后一些非活性硫化物将会转变成活性硫化物。石油中的硫化物除了元素硫和硫化氢外,其余均以有机硫化物的形式存在于原油和石油产品中。虽然不同原油之间的硫化物类型含量差别较大,但原油中的含硫化合物一般以硫醚类和噻吩类为主。原油中元素硫含量很少,而硫化氢含量也极少。硫化氢