



“九五”中国石油天然气总公司级重点教材

重质油化学

梁文杰 主编

石油大学出版社

重质油化学

梁文杰 主编

石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

重质油化学/梁文杰主编. —东营:石油大学出版社,
2000. 8

ISBN 7-5636-1357-9

I. 重… I. 梁… III. 重油-石油化学
IV. TE626. 25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 29695 号

重质油化学

梁文杰 主编

出版者:石油大学出版社(山东东营,邮编 257062)

网 址:<http://sunctr.hdpu.edu.cn/~upcpres>

电子信箱:upcpres@sunctr.hdpu.edu.cn

印刷者:石油大学印刷厂

发 行 者:石油大学出版社(电话 0546-8392563)

开 本:787×1092 1/16 印张:23.125 字数:592 千字

版 次:2000 年 9 月第 1 版第 1 次印刷 2003 年 6 月第 2 次印刷

印 数:601~1200

定 价:34.00 元

前 言

一百多年来,随着石油的不断开发和利用,以及分析研究手段的逐渐改进,人们对于它的认识也不断深化。经过长期的研究,对于石油轻质馏分的组成结构已基本清楚,对于石油中质馏分的认识也已比较深入。目前,对石油的研究工作大多集中于其重质部分。我国的原油一般偏重,其中减压渣油的含量较高,重质油的加工已成为石油炼制工业的突出任务。为此,很有必要对我国重质油的化学组成、结构及其加工性能做比较系统、深入的探究。编者所在的科研集体在这方面进行了约 20 年的应用基础研究工作,经过大家的努力,在重质油的分离、分析、胶体特性及其热转化和加氢转化性能等领域中,取得了一些进展。在某种程度上,本书也是对这些研究成果的总结。

国内外关于重质油化学方面的文献资料浩如烟海,本书只能介绍其中的一小部分。为了适应我国读者的需要,书中尽量引用关于我国重质油的研究结果,同时也介绍国外主要的尤其是较新的研究成果。因所引资料很多,未能一一征得有关作者的同意,谨此致歉。

随着分析研究手段的不断更新,人们对重质油的认识正在逐渐深化。但是,由于重质油本身的复杂性,迄今对许多问题的认识还存在分歧。本书中所述的大多是编者的观点,或是引述编者比较同意的观点,但这些远非定论,仅作为一家之言,供进一步研究探讨。其中很可能有偏颇之处,欢迎读者提出意见。在学术问题上不同意见的争鸣,对于科技的发展是十分有益、非常必要的。相信随着这方面研究工作的深入,对于分歧问题的认识会逐步趋于一致。

为了使读者对于重质油有一个全面的了解,本书的内容涵盖重质油的组成、性质及其转化和利用。前半部的第二章至第六章涉及的是重质油的化学组成、结构和性质,由于近年来对于石油的胶体性质引起了广泛的关注,所以对此也单列一章;后半部的第七章至第九章阐述的是重质油热转化、催化裂化及催化加氢的化学原理,第十章是关于石油沥青的简要介绍。限于篇幅,有关石油化学的基本原理和基本知识请读者参阅《石油化学》,本书一般不再赘述。

华东石油学院(石油大学的前身)从 1983 年开始为应用化学(石油化学)硕士研究生开设关于重质油化学方面的课程,本书的主要内容是在该课程教学过程中逐渐积累形成的。本书主要由梁文杰执笔,参加编写的还有刘晨光(第九章)、李生华(第五章及第七章第五节)和王子军(第三章第四节及第四章第四节)。林世雄教授审阅了全书,王光坝教授审阅了第八章,李新安教授审阅了第三章,沈瑞华对书稿进行了校对,谨此表示衷心的感谢。

编者希望本书的付梓能为从事重质油科研、教学和生产的科技工作者、教学

工作者和研究生提供一本参考书,以期通过互相切磋来推动我国重质油化学科研和教学水平的提高,并促进重质油加工技术的进步。但是,由于编者的水平所限,书中肯定存在不少谬误、不妥或疏漏之处,恳请读者不吝指正。

编 者

1999年11月于石油大学(华东)

目 录

前言

第一章 绪论	(1)
第一节 重质油资源	(1)
一、重质原油的资源情况	(1)
二、减压渣油性质和组成的特点	(2)
第二节 重质油加工过程简介	(4)
一、重质油加工过程的类型	(4)
二、重质油加工典型方案	(6)
第三节 重质油化学研究工作沿革简述	(7)
参考文献	(8)
第二章 重质油的化学组成及其分离方法	(10)
第一节 重质油的元素组成	(10)
一、重质油的碳氢元素组成及氢碳比	(10)
二、重质油中的杂原子含量	(14)
三、重质油中的微量金属含量	(15)
第二节 按溶解度分离重质油的方法	(17)
一、溶剂分离沥青质	(17)
二、超临界溶剂萃取分馏	(24)
三、其它溶剂分离方法	(25)
第三节 按极性分离重质油的方法	(27)
一、液固吸附色谱	(27)
二、键合相色谱	(37)
第四节 按酸碱度分离重质油的方法	(37)
一、离子交换色谱法	(38)
二、改性吸附色谱法	(42)
三、配位法	(43)
参考文献	(44)
第三章 重质油化学结构的研究方法	(49)
第一节 重质油平均结构的表征方法	(49)
一、概述	(49)
二、重质油平均结构的直接研究方法	(50)
第二节 重质油化学结构的近代物理研究方法	(51)
一、核磁共振波谱	(52)
二、红外光谱	(59)

三、同步荧光光谱	(64)
第三节 基于核磁共振波谱的结构参数法	(68)
一、改进的 Brown—Ladner 法	(69)
二、计算机辅助求解结构参数法	(80)
第四节 研究重质油分子结构的化学方法	(83)
一、氧化法	(84)
二、热解法	(90)
三、烷基转移法	(92)
四、还原降解法	(92)
参考文献	(93)
第四章 重质油的化学组成与结构	(101)
第一节 重质油中的饱和烃	(102)
一、减压渣油中饱和分的平均结构参数	(102)
二、重质油中饱和分的组成	(102)
第二节 重质油中的芳香烃	(105)
一、减压渣油中芳香分的平均结构参数	(105)
二、重质油中芳香分的组成	(107)
第三节 重质油中胶状沥青状组分的平均结构参数	(108)
一、胶质及其亚组分的平均结构参数	(109)
二、沥青质的平均结构参数	(112)
第四节 重质油中胶状沥青状组分的芳香环系及其烷基链	(114)
一、重质油 RICO 反应转化率	(115)
二、二氧化碳收率与芳碳率之间的关系	(116)
三、和芳香碳相连的烷基侧链	(116)
四、连接两芳香环系的烷基桥链	(121)
五、芳香环系的结构	(123)
第五节 重质油中的含杂原子结构	(128)
一、重质油中的含硫结构	(129)
二、重质油中的含氮结构	(132)
三、重质油中的含氧结构	(136)
四、重质油中的微量金属	(139)
参考文献	(143)
第五章 重质油的胶体结构	(146)
第一节 引言	(146)
第二节 重质油中的超分子结构	(150)
一、单元片	(151)
二、似晶缔合体	(152)
三、胶束及超胶束	(154)
四、簇状物、絮状物及液晶	(156)
第三节 我国典型原油减压渣油的胶体特性	(158)

一、减压渣油及其组分的胶体结构特性	(158)
二、减压渣油超临界流体萃取分馏抽余油的胶体结构特性	(161)
第四节 形成重质油胶体结构的分子间相互作用	(165)
一、电荷转移作用对渣油胶体结构形成的贡献	(166)
二、偶极相互作用对渣油胶体结构形成的贡献	(168)
三、氢键作用对渣油胶体结构形成的贡献	(169)
第五节 重质油胶体结构的稳定性	(171)
一、石油或重质油体系的热力学模型	(172)
二、重质油胶体稳定性的影响因素	(173)
三、重质油胶体稳定性与化学组成及结构的关系	(174)
参考文献	(174)
第六章 重质油的物理性质	(181)
第一节 重质油的沸点范围	(181)
第二节 重质油的相对分子质量	(185)
一、概述	(185)
二、用 VPO 法测定数均相对分子质量	(186)
三、用凝胶渗透色谱法测定重质油的相对分子质量分布	(190)
四、用质谱法测定重质油的相对分子质量	(192)
第三节 重质油的密度及相对密度	(194)
一、国内外重质油的相对密度	(194)
二、用密度法求取重质油的结构参数	(197)
三、若干与相对密度相关的参数	(198)
第四节 重质油的粘度	(199)
一、概述	(199)
二、重质油及其馏分的粘度	(200)
三、重质油的特性粘度	(202)
第五节 重质油的残炭值	(204)
一、渣油及其馏分的残炭值	(204)
二、减压渣油各组分的残炭值	(206)
三、重质油残炭值与氢碳比及氢含量的关系	(207)
参考文献	(209)
第七章 重质油热转化化学	(212)
第一节 重质油热转化工艺概述	(212)
第二节 重质油的热转化反应	(213)
一、重质油热反应的影响因素	(214)
二、重质油热转化过程中残渣油组成结构的变化	(215)
三、重质油热转化过程中溶解度的变化	(217)
四、热转化过程中残渣油中氮和金属的富集	(217)
五、不同油源重质油的热转化	(219)
六、重质油在接触剂上的高温热转化	(221)

第三节 重质油超临界流体萃取分馏窄馏分及脱油沥青的热反应	(221)
一、减压渣油超临界流体萃取分馏窄馏分的热转化	(222)
二、减压渣油超临界流体萃取分馏脱油沥青的热转化	(222)
第四节 重质油各组分的热转化	(227)
一、渣油四组分的热转化行为	(227)
二、胶质的热转化	(231)
三、沥青质的热转化	(234)
四、焦炭的组成、结构	(238)
第五节 重质油热转化体系中的相分离及生焦历程	(242)
一、重质油热转化体系中的相分离	(242)
二、重质油热转化体系中的第二液相及其表征	(244)
三、重质油热转化体系中相分离与生焦诱导期的关系	(245)
第六节 重质油的热转化反应动力学	(247)
一、重质油热转化的集总反应动力学模型	(247)
二、考虑相分离的重质油热转化反应动力学模型	(249)
第七节 重质油在氢、供氢剂或芳香性溶剂存在下的热反应	(252)
一、临氢减粘裂化	(252)
二、有供氢剂或芳香性溶剂存在下的减粘裂化	(254)
参考文献	(261)
第八章 重质油催化裂化化学	(266)
第一节 重质油催化裂化工艺概述	(266)
一、重质油催化裂化的原料	(266)
二、重质油催化裂化的操作条件	(268)
三、重质油催化裂化的产物	(268)
第二节 重质油催化裂化反应	(270)
一、重质油催化裂化的物理—化学模型	(270)
二、重质油四组分的催化裂化反应性能	(271)
三、重质油酸碱分的催化裂化反应性能	(274)
第三节 重质油催化裂化催化剂	(276)
一、重质油催化裂化催化剂的性能要求	(276)
二、重质油催化裂化催化剂的典型组成	(278)
第四节 重质油催化裂化反应动力学模型	(280)
一、重质油催化裂化的六集总模型	(280)
二、重质油催化裂化的十一集总模型	(280)
三、重质油催化裂化的十三集总模型	(282)
四、催化裂化提升管反应器的流动反应三维模型	(284)
参考文献	(284)
第九章 重质油加氢转化化学	(287)
第一节 重质油加氢工艺概述	(287)
一、固定床重质油加氢工艺	(287)

二、沸腾床(膨胀床)重质油加氢工艺	(291)
三、移动床重质油加氢工艺	(293)
第二节 重质油加氢过程的反应	(293)
一、加氢反应一般规律	(293)
二、各类加氢反应之间的相互影响	(299)
三、重质油加氢转化反应	(300)
第三节 重质油加氢过程动力学	(304)
一、重质油加氢过程的简单动力学模型	(305)
二、重质油加氢裂化动力学集总模型	(307)
第四节 重质油加氢催化剂	(310)
一、重质油加氢脱金属催化剂	(310)
二、重质油加氢脱硫和加氢脱氮催化剂	(313)
三、重质油加氢催化剂的失活	(316)
第五节 悬浮床重质油加氢裂化	(318)
一、重质油悬浮床加氢工艺概况	(319)
二、重质油悬浮床加氢裂化的分散型催化剂(添加物)	(321)
三、分散型催化剂的作用机理和重质油反应机理	(324)
四、重质油悬浮床加氢裂化反应动力学	(329)
参考文献	(332)
第十章 石油沥青的组成结构与性能的关系	(344)
第一节 石油沥青的化学组成与性能的关系	(345)
一、石油沥青的化学组成与其胶体结构的关系	(345)
二、沥青质含量对沥青性能的影响	(347)
第二节 石油沥青中的蜡及其对沥青性能的影响	(348)
一、重质油中的蜡	(348)
二、蜡对石油沥青低温性能的影响	(351)
第三节 石油沥青在使用过程中组成和性质的变化	(353)
参考文献	(358)

第一章 绪 论

第一节 重质油资源

“重质油”并不是一个严格的范畴,它有多种含义。在石油勘探与开发领域中,它往往是“重质原油”或“稠油”的同义词;而在石油炼制领域中常简称“重油”的,主要是指原油中的常压渣油或减压渣油。由于重质原油(稠油)中所含的轻质馏分一般都很少,所以这两种关于“重质油”的含义有其相通之处,即其着眼点均在于石油中的重质部分。本书是从石油炼制的角度来进行编写的,所以书中的“重质油”一词指的是原油中的渣油。鉴于减压渣油是原油中相对分子质量最大和组成、结构最复杂的部分,其中含有较多的硫、氮、氧和微量金属,是最难于加工的原料。因此,本书的重点放在减压渣油上。

一、重质原油的资源情况

相对密度常用来对原油进行分类,但迄今世界上还没有一个公认的统一标准。习惯上常把 API 度 ≥ 32 ($d_{15.6}^{15.6} \leq 0.8654$) 的原油称为轻质原油, API 度为 $20 \sim 32$ ($d_{15.6}^{15.6} = 0.8654 \sim 0.9340$) 的原油称为中质原油, API 度为 $10 \sim 20$ ($d_{15.6}^{15.6} = 0.9340 \sim 1.000$) 的原油称为重质原油,而 API 度 ≤ 10 ($d_{15.6}^{15.6} \geq 1.000$) 的称为特重原油。

据估计,世界常规石油的总资源量约为 3 000 亿吨。此外,还有重质原油、油砂及油页岩等非常规石油资源,它们的储量折合为石油估计有八九千亿吨之多,这些将在 21 世纪成为石油的重要来源。据有关资料报导^[1],我国重质原油的储量在世界上居第七位。

世界各国在石油工业的发展过程中,都是先开采较易开采的、较轻的原油。随着较轻原油资源的逐渐减少,不得不开始开采一些较难开采的重质原油,因此在世界石油产量中重质原油的份额正在逐渐增大。从表 1-1-1 可以看出我国的原油一般偏重,其中 $>350^{\circ}\text{C}$ 常压渣油的含量大多为 $60\% \sim 70\%$,即便是 $>500^{\circ}\text{C}$ 的减压渣油含量也达 $30\% \sim 50\%$ 。近年来,我国也加速了重质原油的开发,目前重质原油的产量已占全国石油年产量的十分之一左右,这些重质原油中减压渣油的含量有的高达 60% 以上。总的来看,在我国每年开采的一亿五千万吨左右的原油中,减压渣油的含量约达六千万吨之多,因此,我国石油炼制工作者的突出任务是重质油的轻质化。

表 1-1-1 我国主要原油及国内外重质原油的相对密度和馏分组成^[2,3]

原油名称	API 度	相对密度 d_{40}^{20}	馏分组成 $w \times 10^2$				基属
			$<200^{\circ}\text{C}$	$200 \sim 350^{\circ}\text{C}$	$350 \sim 500^{\circ}\text{C}$	$>500^{\circ}\text{C}$	
大庆	33.1	0.855 4	11.5	19.7	26.0	42.8	石蜡基
胜利	24.9	0.900 5	7.5	17.6	27.5	47.4	中间基
孤岛	17.0	0.949 5	6.1	14.9	27.2	51.8	环烷—中间基

续表

原油名称	API 度	相对密 度/ d_{4}^{20}	馏分组成 $w \times 10^2$				基属
			<200℃	200~350℃	350~500℃	>500℃	
辽河	24.3	0.904 2	12.3	24.3	29.9	33.5	中间基
华北	27.9	0.883 7	7.3	21.1	32.4	39.2	石蜡基
中原	34.8	0.846 6	19.4	25.1	23.2	32.3	石蜡基
吐哈	40.4	0.819 7	22.6	32.4	36.4	8.6	石蜡基
新疆九区	20.5	0.927 3	1.7	18.3	28.7	51.3	中间—环烷基
单家寺	13.6	0.971 9	1.7	11.5	21.2	65.6	环烷基
草桥	20.5	0.926 8	4.0	17.7	25.0	52.9	中间基
欢喜岭	17.3	0.947 4	3.7	20.6	35.4	40.3	环烷基
曙光	22.1	0.917 2	6.8	18.5	29.5	45.2	中间基
井楼	17.1	0.948 9	0.3	9.1	33.2	57.4	环烷基
(加)阿萨巴斯卡	8.5	1.010 4	0.0	16.0	28.0	56.0	—
(加)劳埃密斯特	13.4	0.976 2	4.0	22.0	27.0	47.0	—
(委)波斯坎	10.3	0.997 9	4.0	11.6	17.0	67.4	—

二、减压渣油性质和组成的特点

从表 1-1-2 至表 1-1-5 可以看出,减压渣油是原油中相对密度最大,硫含量、氮含量和金属含量最高的部分。数据表明,减压渣油的相对密度一般在 1.0 左右,其中集中了原油中 70 % 左右的硫和 90 % 左右的氮,至于微量金属镍则几乎全部存在于减压渣油中。在原油中,减压渣油也是其粘度最大的部分,各种原油减压渣油的粘度差别很大,石蜡基原油减压渣油的 100℃ 运动粘度一般只有几百 mm^2/s ,而环烷基原油减压渣油的 100℃ 运动粘度常高达几千甚至上万 mm^2/s 。这些在性质和组成上的特点导致重质油加工的复杂性,往往需要联合采用多种加工过程,才能得到合格的石油产品。

表 1-1-2 原油各馏分的相对密度/ d_{4}^{20}

馏分沸程/℃	大庆原油	胜利原油	孤岛原油	羊三木原油
原油	0.855 4	0.900 5	0.949 5	0.949 2
<200	0.743 2	0.744 6	—	0.765 0
200~250	0.803 9	0.820 4	0.862 5	0.863 0
250~300	0.816 7	0.827 0	0.880 4	0.890 0
300~350	0.828 3	0.835 0	0.899 4	0.910 0
350~400	0.836 8	0.860 6	0.914 9	0.932 0
400~450	0.857 4	0.887 4	0.934 9	0.943 3
450~500	0.872 3	0.906 7	0.939 0	0.948 3
>500	0.922 1	0.969 8	1.002 0	0.982 0

表 1-1-3 原油各馏分中硫的分布/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

馏分沸程/ $^{\circ}\text{C}$	大庆原油	胜利原油	孤岛原油	中原原油
原油	1 000	8 000	20 900	5 200
<200	108	200	1 600	200
200~250	142	1 900	5 200	1 300
250~300	208	3 900	8 800	2 200
300~350	457	4 600	12 300	2 800
350~400	537	4 600	14 200	3 400
400~450	627	6 30 0	11 020	3 400
450~500	802	5 70 0	13 300	4 300
>500	1 700	13 500	29 300	9 400
渣油中硫占原油中硫 质量分数 $\times 10^2$	74.7	73.3	75.0	68.0

表 1-1-4 原油各馏分中氮的分布/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

馏分沸程/ $^{\circ}\text{C}$	大庆原油	胜利原油	孤岛原油	中原原油
原油	1 600	4 100	4 300	1 700
<200	0.8	3.0	2.4	1.6
200~250	6.4	12.4	17.6	11.0
250~300	12.4	77.4	44.3	41.0
300~350	67.0	111	199	102
350~400	176	776	927	280
400~450	414	1 000	1 060	440
450~500	705	1 600	1 710	660
>500	2 900	8 500	8 800	5 300
渣油中氮占原油中氮 质量分数 $\times 10^2$	90.9	92.2	92.5	93.5

表 1-1-5 原油各馏分中镍的分布^[4]/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

馏分沸程/ $^{\circ}\text{C}$	大庆原油	胜利原油	华北原油	辽河原油
原油	3.1	26	15	29
200~350	<0.1	0.05	0.05	—
350~500	<0.1	0.08	0.08	0.2
>500	7.2	75	57	65
渣油中镍占原油中镍 质量分数 $\times 10^2$	99.4	99.9	99.8	99.7

第二节 重质油加工过程简介

一、重质油加工过程的类型

前已述及,目前世界上开采的原油越来越重,质量越来越差。石油的重质部分虽可直接作为燃料油,但重质燃料油的需求越来越少,何况把宝贵的石油资源像煤一样烧掉未免可惜。有些原油的减压渣油可直接或经适当的处理用做石油沥青,但其需要量也是有限的。因此,炼油工业的突出任务是如何提高石油重质部分(渣油)的转化深度,以充分利用有限的石油资源,生产更多的汽油、柴油等轻质燃料以及石油化工原料。

重油加工过程大体可分为如下四类^[3]:

- ①溶剂脱沥青;
- ②热转化(包括减粘裂化和焦化);
- ③重油催化裂化;
- ④重油加氢。

其中溶剂脱沥青是一种使用溶剂来进行分离的物理加工过程,其余三类均属化学加工过程。从碳氢平衡的角度来看,要想将氢碳比较低的重质油加工成氢碳比较高的轻质油不外乎两个途径,一为脱碳,一为加氢。上述四类过程中,溶剂脱沥青以分出脱油沥青的方式脱碳,而焦化及重油催化裂化则以生成焦炭的方式脱碳,减粘裂化过程既不脱碳又不加氢,氢碳比基本不变。

表 1-2-1 中所列为 1996 年世界重油加工能力。由表可见,由于热转化对原料的要求比较灵活,装置投资相对较少,其处理量在总的重油加工能力中约占 60%,为重油加工的主要途径。加氢虽是重油轻质化的理想手段,但由于装置投资较高,包括氢耗在内的操作费用也较高,其发展受到限制。至于溶剂脱沥青,则因分出的硬沥青不易利用,也有一定局限性。

表 1-2-1 1996 年世界重油加工能力^[5]/Mt·a⁻¹

国家或地区		美国	日本	欧洲	其它	总计
热转化	裂化/减粘	6.50	1.00	108.50	82.50	198.50
	焦化	93.00	3.00	31.50	61.00	188.50
溶剂脱沥青		13.00	1.00	0.50	5.00	19.50
重油加氢		30.50	30.25	9.00	49.75	119.50
重油催化裂化		31.50	12.50	10.50	37.00	91.50
总 计		174.50	47.75	160.00	235.25	617.50

上述四类重油加工过程并不是孤立的,单独采用某一种过程往往还不能得到所需的产物,这就需要将若干个过程组合起来才能取得较理想的效果。例如:经焦化得到的中间馏分、经重油加氢裂化得到的尾油以及经溶剂脱沥青得到的脱沥青油均可作为催化裂化的原料,以制取汽油和柴油等轻质油品。

从表 1-2-2 所列数据可以看出,我国的重油加工的突出特点是以催化裂化为主,它占到整

个重油转化加工能力的三分之二。

表 1-2-2 1998 年我国重油加工能力

项目	加工能力/ $\text{Mt} \cdot \text{a}^{-1}$	所占百分比
原油加工	245.53	100.0
催化裂化	84.29	34.4
延迟焦化	18.53	7.5
减粘裂化	8.72	3.6
加氢裂化	13.68	5.6

上述各过程在后面将分别详细讨论,此处仅做简要介绍。

1. 溶剂脱沥青

溶剂脱沥青的目的是脱去减压渣油中的沥青质及部分胶质。此过程原来只是为了制取高粘度润滑油(如汽缸油等)的原料,近年来已越来越多地用来为催化裂化或加氢裂化提供残炭值和重金属含量都较低的原料。所以,溶剂脱沥青已不仅仅是一种生产重质润滑油的手段,而且也是一个重要的重油脱碳改质过程。由于渣油中所含的重金属绝大部分存在于其胶质、沥青质中,所以在脱沥青过程中同时也就脱去了大部分镍、钒等金属,因此,此过程也有称为溶剂脱金属的。溶剂脱沥青所得产物,除脱沥青油外还有脱油沥青。脱油沥青的组成是以沥青质、胶质为主,并含有多环芳烃,它有可能用做道路沥青或其调合组分,也可能用做建筑沥青。

脱沥青所用溶剂有丙烷、丁烷、戊烷或其混合物,可根据过程的目的来选用。相对分子质量越大的溶剂的溶解能力越强,所得脱沥青油的收率越高,但其质量越差。当用戊烷为溶剂时,所得抽余沥青的软化点有时高达 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 。此类所谓硬沥青只能用做固体燃料,但又不宜直接送入锅炉燃烧,如将其制成水-沥青浆则可用做代用液体燃料。

总的来看,溶剂脱沥青一般仅作为重质油的预处理手段,为进一步的热加工或催化加工提供原料。溶剂脱沥青过程需要采用数倍于原料油的溶剂,其溶剂回收部分的能耗很高,这是制约其发展的因素之一。

2. 热加工

重质油的热转化包括减粘裂化及焦化,从表 1-2-1 可以看出,就世界范围而言,热加工是目前重质油加工的主要途径,约占重质油加工量的三分之二。这是由于重质油热加工对原料的适应性强,无论其中含有多少杂质都能处理;同时,其所需设备比较简单,投资和操作费用均较低,往往能取得较好的经济效益。

减粘裂化是温度较低、反应时间较短的热转化过程,反应的转化率一般不高。其目的产物以粘度较低的燃料油为主,同时还产生少量轻质馏分油;也有的装置采用较苛刻的条件以提高转化率,为进一步轻质化提供原料。

焦化的反应温度较高,反应时间也较长,其主要产物是中间馏分(俗称蜡油),它可作为催化裂化或加氢裂化的原料,从而生产汽油及柴油等轻质油品。焦化是深度的脱碳过程,其焦炭产率相当高,一般会达到 20 % 左右。这部分焦炭经高温煅烧后用做冶炼工业和化学工业的原料,也可作为固体燃料。当原料来自含硫原油时,所产的焦炭会因其硫含量过高而难于利用。在所谓的灵活焦化工艺中,将生成的焦炭进一步用水蒸气转化为 $\text{H}_2 + \text{CO}$,以作为燃料气或合成气。

热转化产物的性质很不稳定,减粘裂化和焦化所得的轻质馏分中均含有较多的不安定组

分,必须进行加氢精制将其中的不饱和烃和非烃化合物转化为饱和烃。

3. 重油催化裂化

重质油通过热加工虽可使其相对分子质量减小,但所得的主要不是轻质馏分,而是中间馏分。而重油催化裂化的产物主要是汽油馏分、柴油馏分和液化气,其汽油馏分的辛烷值较高也比较稳定,液化气是生产高辛烷值汽油组分及其它化工产品的重要原料,柴油馏分的质量虽然较差但也是很需要的产物,因此目前重油催化裂化已成为我国重质油轻质化的主要手段。重油催化裂化也是一种深度脱碳的过程,但所生成的焦炭并不是单独的产物,而是附在催化剂上进入再生器中被烧掉。

除残炭值和金属含量较低的石蜡基原油(如大庆原油)的常压渣油甚至减压渣油可以直接作为重油催化裂化原料外,一般情况下只是将常压或减压渣油以一定比例掺入减压馏分中混合进料,以避免生焦过多和催化剂受金属的污染过于严重。

重质油的沸点高、粘度大并含有较多的硫、氮、重金属等杂质,所以其所用的催化剂、反应和再生的条件以及设备等均与馏分油催化裂化有所不同。重质油催化裂化的反应温度和再生温度都较高,所用的催化剂中均需加入适当的助剂。由于重油催化裂化的生焦量与馏分油相比显著较高,有时为了使催化剂上较多的焦炭烧得比较彻底,便采用两段再生的方法。为了要取走烧焦时产生的过多热量,有时还需要设置内取热器或外取热器。

4. 重油加氢

在热加工和催化裂化中,原料和产物的氢含量、碳含量及氢碳比在总体上是守恒的。也就是说,在生成一部分氢含量和氢碳比较高的轻质产物的同时,必然同时生成一部分氢含量和氢碳比较低的、诸如焦炭之类的重质产物。而如能加入氢,则一方面可以提高轻质化程度,另一方面还可提高产品质量。如以渣油为原料,一般并不是一步直接加氢为轻质油品,而是先进行所谓的加氢脱硫,除去其中几乎全部微量金属、大部分的硫以及一部分的氮,同时还有一定程度的裂化。所得含杂质很少的产物可作为进一步催化裂化或加氢裂化的原料。有的国家为了减轻环境污染,还将重油加氢作为生产低硫燃料油的手段。

迄今,重油加氢主要采用的是固定床工艺,此类工艺所得产物的质量较好,但是它不能加工含重金属过多及残炭值过高的原料,否则会导致催化剂的寿命太短。为了延长开工周期,在固定床工艺的基础上开发了移动床工艺,它能不断将失活的催化剂排出,并随时补充新鲜催化剂,以保持催化剂的活性水平。对于质量较差的重油,可采用沸腾床加氢工艺,它在运转过程中可根据情况补充加入新鲜催化剂,并部分排出已减活的催化剂。对于重金属含量和残炭值都很高的劣质重油,则需借助悬浮床工艺进行处理,其所用的催化剂或添加物是一次性的,大多为价廉而易得的物质。

总之,对于含硫和重金属较多的劣质重油原料,加氢是必不可少的重要加工手段。只是由于重油加氢的投资较大,操作费用较高,所以目前其发展尚受到一定的限制。随着劣质原油开采量的增多以及技术的进步,加氢在重质油加工中的份额必将逐渐增大。

二、重质油加工典型方案

重油加工的方案并无固定的模式,而是依据原料性质、市场对产品的需求、经济效益以及环保要求等因素来确定的。当目的产物是燃料油时,只需采用减粘裂化一个过程。对于含杂质很少和残炭值很低的石蜡基原油如大庆原油,其常压渣油甚至减压渣油都可作为重油催化裂化原料,以直接获取汽油及柴油等轻质产物。有些中间基原油(如胜利原油)的渣油,因其杂质

含量和残炭值比较高,不能直接作为重油催化裂化装置的进料,但可按适当的比例掺入减压馏分油去催化裂化。在我国,重油催化裂化已成为重质油轻质化的主要手段。

而对于含硫、氮和重金属等杂质较多且残炭值较高的重质油,要进行轻质化时,就不能采用单一的加工过程,而是需要将若干过程组合起来才能得到所需的产品。下列为几种典型的重油轻质化方案:

1. 以溶剂脱沥青为先导的方案

渣油经过溶剂脱沥青可得到基本不含重金属和残炭值较低的脱沥青油,此类质量显著改善的脱沥青油可作为重油催化裂化或加氢裂化的原料。脱油所得的硬沥青可制成水—沥青浆用做锅炉燃料,也可通过减粘裂化生产燃料油。此方案的弱点是脱沥青装置的能耗较高,且硬沥青不易有效地利用。

2. 以焦化为先导的方案

前已述及,焦化是最为彻底的脱碳过程,同时还可脱除绝大部分重金属,除生成一部分汽油和柴油馏分外,还得到相当数量的蜡油可作为催化裂化或加氢裂化的原料。若原料来自含硫原油,焦化所得轻质产物中含有较多不安定组分,必须进行加氢精制。对于所产的大量高硫焦炭,当作为燃料使用时,还需进行烟气脱硫,以免污染环境。

3. 以重油加氢为先导的方案

渣油经过加氢后,其质量显著改善,同时也有一定程度的裂化。所得减压馏分可作为催化裂化或加氢裂化的原料,加氢产物减压残油中的杂质含量很少,残炭值也很低,已可作为重油催化裂化的掺炼原料^[6]。重油加氢方案的轻质油收率最高,产品质量也最好,但其设备投资及加工费用最高。

上述各类方案各有其优缺点,需根据原料性质、市场需要和求得最佳经济效益的原则来进行选择。

第三节 重质油化学研究工作沿革简述

虽然人类发现和开始利用石油迄今已有三四千年之久,但自 19 世纪中叶算起,近代石油工业的历史还不到 150 年。对于石油的化学本质的研究,至今约进行了 100 年。对石油的研究是从研究其中的轻质馏分开始的,最早进行这方面系统研究的当推自 1927 年起历时 20 余年的美国石油学会 API 6 号研究计划。此项由 Hill 和 Rossini^[7]先后主持的研究工作将人类对于石油的认识推进了一大步,虽然他们当时耗时良久,所得到的结果现在已可以借助气相色谱法迅速取得,但其历史功绩不可磨灭。几乎与此同时,在本世纪三四十年代,荷兰 Leendertse、Waterman、Van Nes 及 Van Weston 等^[8]创造性地提出了用结构参数来表征石油馏分平均分子结构的思路,并用严格的实验方法求得它们与石油馏分的折射率、密度及相对分子质量的内在联系,此类称为 $n-d-M$ 法的表征石油中间馏分的结构族组成方法一直沿用至今。这种平均分子结构的概念后来也在重质油研究中广泛采用。

此后,于 70 年代初期,API 60 号研究计划对 5 种原油的 370~535℃重质馏分联合采用离子交换色谱、质谱、红外光谱及核磁共振波谱等技术进行了分离和分析^[9],后又进一步研究了更重的 535~675℃馏分。至 70 年代末期,Mckay 等^[10]采用与研究重质馏分相似的方法,较早地对原油的 >675℃渣油进行了系统的研究,取得了新的进展。