

高等学校教材

# 原油集输工程

蒋洪 刘武 编



石油工业出版社

高等学校教材

# 原油集输工程

蒋洪 刘武 编

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书系统介绍了原油集输工艺及处理技术的基本原理和理论,并力求反映原油集输工程技术的发展,内容丰富,密切联系实际。全书共六章,主要内容包括石油的组成和性质、原油集输流程、油气混输管路、原油净化、原油稳定和油田污水处理等内容。

本书适合作为高等院校油气储运工程专业的教材,也可供从事原油地面工程的科研人员及技术管理人员阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

原油集输工程/蒋洪,刘武编.

北京:石油工业出版社,2006.1

高等学校教材

ISBN 7-5021-5383-7

I. 原…

II. ①蒋…②刘…

III. 原油-油气集输-高等学校-教材

IV. TE86

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 156945 号

### 原油集输工程

蒋 洪 刘 武 编著

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

总 机:(010)64262233 发行部:(010)64210392

经 销:全国新华书店

印 刷:北京华正印刷厂

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:14

字数:352 千字 印数:1-3000 册

定价:20.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

# 前 言

油气集输课程的基本内容由原油集输和天然气集输两部分组成。由西南石油大学曾自强主编的《天然气集输工程》已在石油工业出版社公开出版,本教材《原油集输工程》与《天然气集输工程》配套使用,将构成完整的油气集输课程体系。本教材是为了适应油气储运工程专业教学改革的需要,在多年教学经验和科研实践的基础上,吸收了近年来原油集输工程技术发展的新成果编写而成。

随着石油工业的发展,原油集输工程必须适应油田开发各阶段的需要。目前,我国已开发的主要油田进入了高含水采油期,原油集输及处理工艺出现了许多新课题和新技术,原有的教材体系和内容都不能适应教学和人才培养的需要。因此,本教材在编写过程中,注重反映油田原油集输工程技术水平,做到理论联系工程实际。在教材内容的取舍方面,既考虑本教材的完整性和独立性,又尽量避免同《天然气集输工程》教材内容的重复。

在学习本课程前,学生应具备高等数学、工程流体力学、工程热力学、物理化学等课程的基础知识。

本书主要内容包括石油的组成和性质、原油集输流程、油气混输管路、原油净化、原油稳定和油田污水处理等。本书内容深入浅出,叙述简明易懂,重点突出。

本书共分六章,第一、二、四、五、六章由蒋洪编写,第三章由刘武编写,全书由蒋洪统稿。西南石油大学袁宗明教授对本书各章节进行了审阅,并提出了许多宝贵意见和建议。在本书的编写过程中得到了西南石油大学教务处、石油工程学院的大力支持,在此表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中难免存在不妥乃至错误之处,望读者批评指正。

编 者  
2005年12月

# 目 录

<b>第一章 石油的组成和性质</b> .....	(1)
第一节 石油的化学组成 .....	(1)
第二节 石油及油品的物理性质 .....	(6)
第三节 原油的分类 .....	(19)
习题 .....	(22)
参考文献 .....	(23)
<b>第二章 原油集输流程</b> .....	(24)
第一节 集输站场的类型和功能 .....	(24)
第二节 原油集输流程 .....	(27)
第三节 常用集油工艺 .....	(32)
第四节 不加热集油工艺 .....	(39)
习题 .....	(48)
参考文献 .....	(48)
<b>第三章 油气混输管路</b> .....	(49)
第一节 两相管流基础术语与处理方法 .....	(49)
第二节 气液两相流流型判断 .....	(56)
第三节 油气混输管路热力计算 .....	(66)
第四节 油气混输管路水力计算 .....	(76)
习题 .....	(94)
参考文献 .....	(96)
<b>第四章 原油净化</b> .....	(97)
第一节 概述 .....	(97)
第二节 原油乳状液 .....	(100)
第三节 原油热化学脱水 .....	(106)
第四节 原油电脱水 .....	(113)
第五节 破乳剂的优选 .....	(121)
第六节 原油脱水工艺流程 .....	(129)
第七节 原油集输系统除砂工艺 .....	(132)
习题 .....	(137)
参考文献 .....	(137)
<b>第五章 原油稳定</b> .....	(138)
第一节 原油稳定的必要性和原理 .....	(138)
第二节 原油稳定工艺 .....	(139)
第三节 原油稳定工艺计算 .....	(145)
第四节 稳定工艺选择 .....	(154)

第五节 原油稳定设备 .....	(156)
习题 .....	(167)
参考文献 .....	(168)
<b>第六章 油田污水处理 .....</b>	<b>(169)</b>
第一节 概述 .....	(169)
第二节 物理法除油 .....	(177)
第三节 混凝处理 .....	(188)
第四节 过滤 .....	(193)
第五节 防垢、缓蚀和杀菌 .....	(202)
第六节 污水处理工艺流程 .....	(210)
习题 .....	(215)
参考文献 .....	(215)

# 第一章 石油的组成和性质

## 第一节 石油的化学组成

### 一、石油的一般性质

石油是从地层深处开采出来的具有可燃性的粘稠液体矿物,常与天然气并存。从地下开采出来的未经加工的及经过初步处理的石油统称为原油;经过炼油厂炼制后所获得的各种产品则叫石油产品。

石油是多种碳氢化合物的混合物,外观是一种流动或半流动的粘稠液体。石油因其产地不同,性质上都有不同程度的差异。从颜色上看,天然石油绝大多数都是黑色的,但也有暗黑、暗绿、暗褐的,而且有些石油是呈赤褐、浅黄乃至无色的。如我国四川盆地开采出来的原油是黄绿色的,玉门原油是黑褐色的,大庆原油则是黑色的。石油具有不同的颜色,是因为它们所含的胶质和沥青质的数量不同。胶质和沥青质含量越多,石油颜色就越深。

绝大多数石油的相对密度介于 0.8 ~ 0.98 之间,但也有例外,如伊朗某石油相对密度高达 1.06,美国加利福尼亚州的石油相对密度却低到 0.707。石油的相对密度取决于石油中含有重质馏分、胶质、沥青质的多少。石油中重质馏分、胶质和沥青质越多,则石油的相对密度就越大,反之相对密度就越小。

由于石油里面含有不同数量的硫化物,因此石油都有不同程度的气味。

在常温下,大多数石油是可以流动的液体,但也有的是固体或半固体。石油的流动性主要取决于石油中含蜡量的多少。含蜡量少的,常温下呈液体状态,能流动;含蜡量高的,常温下呈固体或半固体状态。我国石油一般含蜡量比较高,有的高达 30%。

### 二、石油的化学组成

石油的化学组成十分复杂,不同产地甚至同一产地而不同油井的原油,在组成成分上也有一定的差异。

#### 1. 石油的元素组成

组成石油的主要元素是碳和氢,占元素总量的 96% ~ 99%。

此外,石油中还含硫、氮、氧等元素,在石油中的总含量一般在 1% ~ 4%,但在个别石油中硫、氮、氧的含量较高。如墨西哥石油仅硫元素含量就高达 3.5% ~ 5.3%。大多数石油含氮量甚少,约千分之几到万分之几,但也有个别地方的石油,如阿尔及利亚及美国加利福尼亚州石油,含氮量达 1.4% ~ 2.2%。

除上述五种元素外,在石油中还发现微量的金属元素和非金属元素。

在金属元素中,最重要的是钒(V)、镍(Ni)、铁(Fe)、铜(Cu)、铅(Pb),此外有钙(Ca)、钛(Ti)、镁(Mg)、钠(Na)、钴(Co)、锌(Zn)等。

在非金属元素中,主要有氯(Cl)、硅(Si)、磷(P)、砷(As)等,它们的含量都很少。石油中

的硫、氮、氧及微量非金属和金属的含量虽然很少,但对石油的加工过程影响很大。

上述各种元素在原油中都不是以单质的结构存在,而是以不同形式与碳和氢元素相互结合形成化合物存在于石油中。

## 2. 石油的烃类组成

从元素组成可以看出,石油是复杂的有机化合物的混合物,它包括由碳、氢两种元素组成的烃类和碳、氢两种元素与其他元素组成的非烃类。这些烃类和非烃类的结构和含量决定了石油及其产品的性质。

石油的主要成分是烃类,在天然石油中主要含有烷烃、环烷烃和芳香烃,一般不含有烯烃。在不同的石油中,各族烃类含量相差较大。在同一种石油中,各族烃类在各个馏分中的分布也有很大的差异。

### (1) 石油中的烷烃

烷烃是组成石油的主要成分之一。随着相对分子质量的增加,烷烃分别以气、液、固三态存在于石油中。

在常温下,从甲烷到丁烷是气态,它们是天然气的主要成分。天然气中含有大量的甲烷和少量的乙烷、丙烷等气体,还含有少量易挥发的液态烃如戊烷、己烷直至辛烷的蒸气,以及有极少量的芳香烃及环烷烃。

在常温下, $C_5 \sim C_{15}$ 的烷烃为液态,主要存在于汽油和煤油中,其沸点随着相对分子质量的增加而上升。在蒸馏石油时, $C_5 \sim C_{10}$ 的烷烃多进入汽油馏分( $200^\circ\text{C}$ 以下)的组成中,而 $C_{11} \sim C_{15}$ 的烷烃则进入煤油馏分( $200 \sim 300^\circ\text{C}$ )的组成中。

$C_{16}$ 以上的烷烃在常温下为固态,一般多以溶解状态存在于石油中,当温度降低时,就有结晶析出,工业上称这种固体烃类为蜡。通常在 $300^\circ\text{C}$ 以上的馏分中,即从柴油馏分开始才含有蜡。含蜡量的多少,对油品凝点的高低有很大影响。

蜡按其结晶形状不同,可分为两种。一种是结晶较大、呈板状结晶的称为石蜡;另一种是呈细微结晶的微晶形蜡称为地蜡。

石蜡主要分布在柴油和轻质润滑油馏分中,相对分子质量一般为 $300 \sim 500$ ,分子中碳原子数为 $20 \sim 35$ ,熔点在 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 。石蜡的主要成分是正构烷烃,也含有少量的异构烷烃、环烷烃及少量的芳香烃。

地蜡主要分布在重质润滑油馏分、重油和渣油中,相对分子质量一般为 $500 \sim 700$ ,分子中碳原子数为 $35 \sim 55$ ,熔点 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 。地蜡的组成较为复杂,各类烃都有,但以环状烃为主体,正、异构烷烃的含量都不高。

我国大庆原油含蜡量高,蜡的质量好,是生产石蜡的优良原料。

### (2) 石油中的环烷烃

环烷烃是石油的主要组分之一,也是润滑油组成的主要组分。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。但在更重的石油馏分中,因芳香烃的增加,环烷烃则逐渐减少。一般来说,汽油馏分中的环烷烃主要是单环环烷烃(重汽油馏分中有少量双环环烷烃);在煤油、柴油馏分中除含有单环环烷烃外(它较汽油馏分中的单环环烷烃具有更长的侧链或更多的侧链数目),还出现了双环及三环环烷烃(在煤油、柴油重组分中已出现多于三环的环烷烃);而在高沸点馏分中则包括了单、双、三环及多于三环的环烷烃。



环烷烃含量对油品粘度影响较大,一般含环烷烃多,油品粘度就大,它是润滑油组成的主要组分,其中少环长侧链的环烷烃是润滑油的理想组分。

### (3) 石油中的芳香烃

芳香烃也是石油的主要组分之一,在轻汽油(小于 120℃)中含量较少,而在较高沸点(120~300℃)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。多环芳烃具有荧光,这是石油能发荧光的原因。

芳香烃的抗爆性很高,是汽油的良好组分,常用做提高汽油质量的掺合剂。灯用煤油中含芳烃多,点燃时会冒黑烟并易使灯芯结焦,是有害组分。润滑油馏分中含有多环短侧链的芳香烃,它将使润滑油的粘温特性变坏,高温时易氧化而生胶。因此,润滑油精制时要设法除去芳香烃。

芳香烃用途很广泛,可作为炸药、染料、医药、合成橡胶等,是重要的化工原料之一。

### 3. 石油的非烃化合物

石油中除了含各种烃类以外,还含有相当数量的非烃化合物,尤其在石油重馏分中的含量更高。非烃化合物的存在,对石油处理和加工及产品的使用性能具有很大的影响。在石油加工过程中,绝大多数精制过程都是为了解决非烃化合物的问题。为了能正确地解决石油处理和加工及产品使用中的一些问题,就必须学习研究石油中的非烃化合物及其化学组成。

石油中的非烃化合物主要有含硫、含氧、含氮化合物以及胶质、沥青质等。

#### (1) 含硫化合物

硫是石油中常见的元素之一,不同的石油含硫量相差很大,可从万分之几到百分之几。如我国克拉玛依石油含硫量只有 0.04%,而委内瑞拉原油含硫量却高达 5.48%。由于硫对石油加工影响极大,所以含硫量常作为评价石油的一项重要指标。

通常将含硫量大于 2% 的石油称为高硫石油,低于 0.5% 的称为低硫石油,介于 0.5% ~ 2% 之间的称为含硫石油。我国石油大多属于低硫石油。

硫在石油中的分布一般是随着石油馏分沸点范围的升高而增加,大部分硫均集中在残油中。硫在石油中大部分以有机含硫化合物形式存在。极小部分以元素硫存在。含硫化合物按性质可分为酸性含硫化合物、中性含硫化合物和热稳定性较高的含硫化合物三大类。

酸性含硫化合物主要有硫化氢( $H_2S$ )和硫醇( $RSH$ )。

石油中硫化氢和硫醇含量都不大,它们大多是石油加工过程中其他含硫化合物的分解产物。硫化氢和硫醇大多数存在于低沸点馏分中,已经从石油的汽油馏分中分离出十多种硫醇,但在高沸馏分中尚未发现它们。

硫醇具有极强烈的特殊臭味,空气含硫醇浓度为  $2.2 \times 10^{-12} g/m^3$  时就可闻到。硫醇能与烯烃缩合生成胶质,对汽油安定性有影响。在高温时,硫醇能分解成硫化氢。硫醇和硫化氢对金属都有腐蚀作用,特别是硫化氢对金属的腐蚀作用更显著。在油品精制时,这类化合物必须除掉。

中性含硫化合物主要有硫醚( $RSR'$ )和二硫化物( $RSSR'$ )。

硫醚是石油中含量较多的硫化物之一。硫醚在石油中的分布随着馏分沸点的上升而增加,大量集中在煤油、柴油馏分中。硫醚是中性液体,热稳定性高,与金属不发生化学反应。

二硫化物在石油馏分中含量较少,而且较多集中于高沸馏分。二硫化物也不与金属发生化学反应,但它的热稳定性较差,受热后可分解成硫醚、硫醇或硫化氢。

热稳定性较高的含硫化合物主要有噻吩和四氢噻吩。

噻吩具有芳香气味,在物理性质和化学性质上接近于苯及其同系物。噻吩对热极为稳定,易溶于硫酸中,利用此性质可将噻吩除去。噻吩主要分布在石油的中间馏分中。

含硫化合物对石油加工及产品质量的影响是多方面的,总的有以下几方面:

① 严重腐蚀设备。在石油处理和加工时,含硫化合物对一般的钢材腐蚀严重,尤其是在炼油装置的高温重油部位(常压塔底、减压塔底、焦化塔底等),及低温轻油部位(初馏塔顶、常压塔顶等),腐蚀更为严重。在石油产品的使用中,各种含硫燃料燃烧后生成  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$ ,遇水生成  $\text{H}_2\text{SO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,对机器零件造成强烈的腐蚀。

② 在加工过程中生成的  $\text{H}_2\text{S}$  及低分子硫醇等有毒气体造成有碍人体健康的空气污染。

③ 汽油中有含硫化合物,会降低汽油的感铅性及安定性,使燃料性质变坏。

④ 在气体和各种石油馏分的催化加工时,会造成催化剂中毒。

因此,在原油处理和加工过程中,必须把硫化物除去。

## (2) 含氧化合物

石油中的含氧量一般都很少,大约在千分之几的范围内,但也有个别石油含量较高,达 2% ~ 3%。石油中的氧大部分集中在胶质、沥青质中。这里讨论的是胶质、沥青质以外的含氧化合物。

石油中的含氧化合物可分为酸性氧化物和中性氧化物两类。酸性氧化物中有环烷酸、脂肪酸以及酸类,总称石油酸。中性氧化物有醛、酮、醚等,在石油中的含量极少。

在石油的酸性氧化物中,环烷酸最重要,约占石油酸性氧化物的 90% 左右,但它在石油中的含量一般多在 1% 以下。环烷酸在石油馏分中的分布规律较特殊:在中间馏分(沸点范围约为 250 ~ 350℃ 左右)中含量最高,而在低沸馏分及高沸重馏分中环烷酸含量都比较低;大致从煤油馏分开始,随馏分沸点升高其含量逐渐增加,到轻质润滑油及中质润滑油馏分其含量达到最高点,以后又逐渐下降。

在石油的酸性氧化物中,除了环烷酸外,还有酚类,如苯酚、甲酚、二甲酚、萘酚等。酚类在石油直馏产品中的含量较少。

酸性含氧化合物都具有强烈的腐蚀性,能腐蚀设备。中性含氧化合物也会进一步氧化,最后生成胶质,会影响油品使用性能,因此,在原油精制过程中必须除去含氧化合物。

## (3) 含氮化合物

石油中含氮量很少,一般在万分之几到千分之几。我国大多数原油含氮量均低于 0.5%,如大庆原油含氮量仅 0.13%。

石油中的含氮量一般是随馏分沸点升高而增加,因此,氮化物大部分以胶质、沥青质形式存在于渣油中。

石油中的氮化物可分为碱性和中性两类。碱性氮化物有吡啶、喹啉、异喹啉、胺 ( $\text{R-NH}_2$ ) 及它们的同系物。中性氮化物有吡咯、吡啶、咪唑及它们的同系物。碱性氮化物约占 20% ~ 40%,其余 60% ~ 80% 为中性氮化物。

氮化物在石油中含量虽少,但对石油加工及产品使用都有一定的影响。氮化物能使催化剂中毒,在油品储存中,会因氮化物与空气接触氧化生胶而使油品颜色变深,气味变臭,并降低油品安定性,影响油品的正常使用。因此,在油品精制过程中,也必须把含氮化合物除去。

## (4) 胶质和沥青质

在石油的非烃化合物中,胶质、沥青质是很大一类物质。它们在石油中含量相当可观,我

国各主要原油中,含有约百分之十几至四十几的胶质和沥青质。

胶质和沥青质是石油中结构最复杂、相对分子质量最大的物质,在其组成中,除含碳、氢外,还含有硫、氮、氧等元素。

胶质是一种粘稠的液体或半固态的胶状物,其颜色为黄色至暗褐色。它的平均相对分子质量约为 600~800,最高可达 1000 左右,相对密度在 1.0~1.07 之间。胶质具有很强的着色能力,0.005% (质)的胶质就能使无色汽油变为草黄色,所以油品的颜色主要是由于胶质的存在而引起的。胶质能溶于石油醚、苯、乙醚中,也溶于石油馏分。胶质在石油中的分布是从煤油馏分开始,随馏分沸点的上升,其含量不断增多,在渣油中的含量最大。

胶质很易被吸附剂吸附,因此,油品用石油醚稀释后,再用硅胶吸附,就可得出油品中的胶质的含量,这些胶质称为硅胶胶质。胶质受热氧化时,可以转变为沥青质,进而生成不溶于油的油焦质。

沥青质是一种黑色的、无定形脆性的固体,相对密度大于 1。它的相对分子质量很高,大约为 1300 或更高些。沥青质能溶于苯、二硫化碳、四氯化碳中,但不溶于石油醚,而石油的其他组分都能溶于石油醚中,因此,当在石油中加入适量的石油醚后,沥青质就可以沉淀出来。

沥青质没有挥发性,石油中的沥青质全部集中在渣油中,但它是胶体状态分散在石油中,而不是像胶质一样与石油形成真溶液。沥青质在 300℃ 以上温度时,就会分解成焦炭状物质和气体。

胶质和沥青质一般都能与硫酸起作用,作用后的产物能够溶于硫酸中。一般把在一定条件下和硫酸起作用的物质称为硫酸胶质。硫酸胶质实际上包括胶质、沥青质及能和硫酸反应或溶解在硫酸中的物质,所以同一油品中硫酸胶质的数量大于硅胶胶质。

胶质、沥青质对油品性质影响很大。灯用煤油含有胶质,会影响灯芯吸油量并使灯芯结焦,因此灯用煤油要求精制至无色;润滑油含有胶质,会使粘度指数降低,在自动氧化过程中生成积炭,造成机器零件磨损和细小输油管路堵塞;裂化原料中含有胶质、沥青质容易在裂化过程中生焦。因此,石油馏分中的胶质和沥青质在油品加工过程中必须除去。

### 三、石油的分馏和馏分

石油是一个多组分的复杂混合物,各个组分有其各自不同的沸点。按照各组分沸点的差别,使混合物得以分离的方法称为分馏。通常炼油厂没有必要把石油分成单个组分,而是按需要将石油分成几个部分。按一定的沸点范围分得的油品称为馏分。例如分成沸点小于 200℃ 的馏分,200~300℃ 的馏分等等。应该强调的是,即使温度范围很小的馏分,它还是一个混合物,只不过包含的组分数目比原油少而已。

对常用石油馏分常冠以汽油、煤油、柴油、润滑油等名称。但馏分并不就是石油产品,还必须将馏分进一步加工以满足油品规格的要求。同一沸点范围的馏分也可因目的不同而加工成不同产品。例如航空煤油(150~280℃)、灯用煤油(200~300℃)、轻柴油(200~350℃)都含有 200~280℃ 的馏分。减压塔分馏出的馏分既可加工成润滑油产品,也可作为催化裂化原料油。一般把馏程小于 200℃ 的馏分称为汽油馏分或低沸馏分;馏程在 200~350℃ 的馏分称为煤柴油馏分或中间馏分,馏程在 350~500℃ 的馏分称为润滑油馏分或高沸馏分。从原油直接分馏得到的馏分称为直馏馏分,其产品称为直馏产品。

由于人们使用石油一般是将其分成馏分,然后再加工成各种产品。因此研究石油的化学组成,自然也不是把整个石油当作浑然一体,而是具体地以石油馏分作为研究对象。

在研究石油的化学组成时,我们不仅希望知道各种物质在石油中的总含量,更重要的是希望知道它们在各个馏分中的含量,从而掌握它的分布规律。因此采用了馏分组成(各馏分的百分数)与化学组成(各族化合物的百分数)相结合的办法来研究石油的组成。在研究中往往从不同角度来认识石油。例如,从元素组成角度了解石油中究竟存在哪些元素,其含量关系如何;从化学组成及馏分组成角度来认识石油,看看它究竟含有哪些化合物或哪些族化合物,这些化合物随馏分变化的分布情况如何。

## 第二节 石油及油品的物理性质

石油及产品的物理性质是科学研究和生产实践中评定石油及油品使用质量的重要指标,同时也是原油预处理、加工过程工艺计算和设备选型的必要依据。

石油及其产品是各种烃类和非烃类化合物组成的复杂混合物,其物理性质是组成它的各种化合物性质的综合表现,因此石油及其产品的物理性质与其化学组成有着密切的内在联系。由于石油及其油品的组成不易测定,而其许多物理性质又不具有简单的可加性,所以对它们的物理性质需采用规定的试验方法直接进行测定。在实际工作中,往往采用根据若干基本物性数据借助图表查找或借助公式计算其他物性的方法,以节约时间,提高效率。这些图表和公式是依据大量实测数据归纳得到的,是经验性的或半经验性的。近年来,由于计算机技术的广泛应用,各种物性之间的关联尽量用数学式表示,以便于运算。

### 一、密度和相对密度

#### 1. 定义

单位体积内油品的质量称为油品的密度。通常以  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $\text{kg}/\text{m}^3$  为单位,以  $\rho$  表示:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1-1)$$

式中  $m$ ——物质的质量,kg;

$V$ ——物质的体积, $\text{m}^3$ 。

液体油品的相对密度是其密度与规定温度下水的密度之比。通常以  $d$  表示,因为水在  $4^\circ\text{C}$  时的密度为  $1\text{g}/\text{cm}^3$ ,所以常以  $4^\circ\text{C}$  水作为基准。将温度为  $t^\circ\text{C}$  时油品的密度和  $4^\circ\text{C}$  水的密度之比称为油品的相对密度,写成  $d_4^t$ 。可以看出,液体油品的相对密度与密度在数值上是相等的,但相对密度是无量纲的量,而密度是有量纲的量。

我国常用的相对密度是用  $20^\circ\text{C}$  油品和  $4^\circ\text{C}$  水的密度之比,即  $d_4^{20}$ 。国外常用  $d_{15.6}^{15.6}$  表示  $15.6^\circ\text{C}$  ( $60^\circ\text{F}$ ) 油品与  $15.6^\circ\text{C}$  ( $60^\circ\text{F}$ ) 水的密度之比。 $d_4^{20}$  与  $d_{15.6}^{15.6}$  的换算可用下式计算:

$$d_4^{20} = d_{15.6}^{15.6} - \Delta d \quad (1-2)$$

式中校正值  $\Delta d$  的范围为  $0.0037 \sim 0.0051$ ,具体的数值可从表 1-1 中查得。在欧美各国对油品尤其是原油的相对密度还常用比重指数来表示,它又可称为 API 度。API 度的定义为:

$$\text{比重指数} (^{\circ}\text{API}) = \frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}} - 131.5 \quad (1-3)$$

由此式可见,相对密度愈小的其 API 度愈大,而相对密度愈大的则其 API 度愈小。

表 1-1  $d_4^{20}$  与  $d_{15.6}^{15.6}$  的换算表

$d_4^{20}$ 与 $d_{15.6}^{15.6}$	校正 值	$d_4^{20}$ 与 $d_{15.6}^{15.6}$	校正 值
0.700 ~ 0.710	0.0051	0.830 ~ 0.840	0.0044
0.710 ~ 0.720	0.0050	0.840 ~ 0.850	0.0043
0.720 ~ 0.730	0.0050	0.850 ~ 0.860	0.0042
0.730 ~ 0.740	0.0049	0.860 ~ 0.870	0.0042
0.740 ~ 0.750	0.0049	0.870 ~ 0.880	0.0041
0.750 ~ 0.760	0.0048	0.880 ~ 0.890	0.0041
0.760 ~ 0.770	0.0048	0.890 ~ 0.900	0.0040
0.770 ~ 0.780	0.0047	0.900 ~ 0.910	0.0040
0.780 ~ 0.790	0.0046	0.910 ~ 0.920	0.0039
0.790 ~ 0.800	0.0046	0.920 ~ 0.930	0.0038
0.800 ~ 0.810	0.0045	0.930 ~ 0.940	0.0038
0.810 ~ 0.820	0.0045	0.940 ~ 0.950	0.0037
0.820 ~ 0.830	0.0044		

## 2. 密度与温度、压力的关系

当温度升高时,油品的体积就会膨胀,这就导致其密度和相对密度的减小。石油及其产品 是馏程宽、组成复杂的碳氢化合物的混合物,所测定的密度是指混合物的平均密度,为了比较 精确地计算从某个温度测定的平均密度换算到另一个温度的平均密度,要考虑在很小的平均 密度间隔内温度变化 1℃ 时油品密度的变化。当温度变化不大时,油品的体积膨胀系数只随 油品相对密度的不同而有所变化,其范围为(0.0006 ~ 0.0010)/℃。当温度在 0 ~ 50℃ 的范围 内,不同温度下的相对密度按下式换算:

$$d_4^t = d_4^{20} - \beta(t - 20) \quad (1-4)$$

式中  $d_4^t$ ——温度为  $t$ ℃ 时油品的相对密度;

$d_4^{20}$ ——温度为 20℃ 时油品的相对密度;

$\beta$ ——油品的温度体积校正系数,1/℃。

当温度变化不大时, $\beta$  只随油品的相对密度不同而变化,其值见表 1-2。

表 1-2 油品的温度体积校正系数

相对 密度	$\beta, 1/^\circ\text{C}$	相对 密度	$\beta, 1/^\circ\text{C}$
0.7000 ~ 0.7099	0.000897	0.8500 ~ 0.8599	0.000699
0.7100 ~ 0.7199	0.000884	0.8600 ~ 0.8699	0.000686
0.7200 ~ 0.7299	0.000870	0.8700 ~ 0.8799	0.000673
0.7300 ~ 0.7399	0.000857	0.8800 ~ 0.8899	0.000660
0.7400 ~ 0.7499	0.000844	0.8900 ~ 0.8999	0.000647
0.7500 ~ 0.7599	0.000831	0.9000 ~ 0.9099	0.000633
0.7600 ~ 0.7699	0.000818	0.9100 ~ 0.9199	0.000620
0.7700 ~ 0.7799	0.000805	0.9200 ~ 0.9299	0.000607
0.7800 ~ 0.7899	0.000792	0.9300 ~ 0.9399	0.000594
0.7900 ~ 0.7999	0.000778	0.9400 ~ 0.9499	0.000581
0.8000 ~ 0.8099	0.000765	0.9500 ~ 0.9599	0.000568
0.8100 ~ 0.8199	0.000752	0.9600 ~ 0.9699	0.000555
0.8200 ~ 0.8299	0.000738	0.9700 ~ 0.9799	0.000542
0.8300 ~ 0.8399	0.000725	0.9800 ~ 0.9899	0.000529
0.8400 ~ 0.8499	0.000712	0.9900 ~ 1.0	0.000518

液体受压后体积变化很小,通常压力对液体油品密度的影响可以忽略。只有在几十兆帕的极高压力下才考虑压力的影响。

### 3. 油品的密度与组成的关系

油品的密度取决于组成它的烃类的分子大小和分子结构。

同一原油的各个馏分,随着沸点上升,相对分子质量增大,密度也随着增大。但对不同原油的同一馏分,密度却有较大的差别,这主要是由于它们的化学组成不同所致。

当碳原子数相同时,芳香烃的密度最大,环烷烃次之,烷烃最小。因此,当石油馏分的馏程相同时,含芳香烃越多密度越大,含烷烃越多密度越小,因而通过密度的数据大致可判断油品中哪种烃类的含量较多。原油及其馏分的相对密度范围见表 1-3。

表 1-3 原油及其馏分的相对密度范围

原油及其馏分	相对密度( $d_4^{20}$ )	原油及其馏分	相对密度( $d_4^{20}$ )
原油	0.8 ~ 1.0	轻柴油	0.82 ~ 0.87
汽油	0.74 ~ 0.77	减压馏分	0.85 ~ 0.94
航空煤油	0.78 ~ 0.83	减压渣油	0.92 ~ 1.0

### 4. 混合油品的密度

当两种或更多的油品混合时,混合油品的密度可按加和性进行计算,即按比例取其平均值:

$$\rho_m = \sum_{i=1}^n V_i \rho_i \quad (1-5)$$

式中  $\rho_i$ ——混合油品中  $i$  各组分的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$V_i$ ——混合油品中  $i$  组分的体积分率。

根据式(1-5),当油品粘度很大又难以直接测定其密度时,可用等体积已知密度的煤油与之混合稀释,然后测定混合油品的密度,即可求出该粘度较大的油品的密度。

## 二、沸程

对于纯化合物,在一定外压下,当加热到某一温度时,其饱和蒸气压与外界压力相等时的温度称为沸点。在一定的压力下,液态纯物质的沸点为一个恒定值。如不加说明,物质的沸点一般都是指其在常压下的沸腾温度。当液体为若干种化合物的混合物时,在一定外压下其沸腾温度并不是恒定的,随着汽化过程中液相里较重组分的不断富集,其沸点会逐渐升高。所以,对于石油馏分这类组成复杂的混合物,一般常用沸点范围来表征其蒸发及汽化性能,沸点范围又称沸程。

石油馏分沸程的数值,会因所用的蒸馏设备不同而不同。对于同一种油样,当采用分离精确度较高的蒸馏设备时,其沸程较宽,反之则较窄。因此,在列举石油馏分的沸程数据时,需说明所用的蒸馏设备和方法。在石油处理和加工工艺设备计算中,常常是以馏程来简便地表征石油馏分的蒸发和汽化性能。

馏程测定是一种在标准设备中,按照 GB 6536—1986 规定的方法进行的简单蒸馏。国外将此类方法称为 ASTM(American Society for Testing Material,美国材料试验学会)蒸馏或恩氏蒸馏。由于这种蒸馏属于渐次汽化,基本不具有精馏作用,随着温度的逐渐升高,不断汽化和

馏出的是组成范围较宽的混合物。因而馏程只是概略地表示该油品的沸点范围和一般蒸发性能,同时只有严格按照所规定的条件进行测定,其结果才有意义,才能相互进行比较。其测定过程是,将 100mL(20℃) 油品放入标准的蒸馏瓶中按规定的速度进行加热,其馏出第一滴冷凝液时的气相温度称为初馏点。随后,其温度逐渐升高而不断地馏出,依次记下馏出液达 10mL、20mL 直至 90mL 时的气相温度,称为 10%、20%、…、90% 馏出温度。当气相温度升高到一定数值后,它就不再上升反而回落,这个最高的气相温度称为干点(或终馏点)。有时也可根据产品规格要求,以 98% 或 97.5% 时的馏出温度来表示终馏温度。在大多数液体燃料规格中,只要求测定其具有代表性的 10%、50% 和 90% 的馏出温度及干点。

油品从初馏点到干点这一温度范围称为馏程或沸程。温度范围窄的称为窄馏分,温度范围宽的称为宽馏分。低温度范围的馏分称为轻馏分,高温度范围的馏分称为重馏分。蒸馏温度与馏出量之间的关系称为馏分组成,它是油品质量的重要指标。常用油品的馏程见表 1-4。

表 1-4 常用油品的馏程

油品种类	油品的馏程	油品种类	油品的馏程
汽油	40 ~ 200℃	轻柴油	250 ~ 350℃
煤油	200 ~ 300℃	润滑油	350 ~ 520℃
航空煤油	130 ~ 250℃	重质燃料油	> 520℃

根据馏程测定的数据,以气相馏出温度为纵坐标,以馏出体积分数为横坐标作图,即可得到该油品的蒸馏曲线。图 1-1 为大庆原油中汽油的蒸馏曲线。由图可见,其中 10% 到 90% 这一段接近于直线。因此,往往可以用蒸馏曲线的 10% 到 90% 之间的斜率  $S$  (℃/%) 来表示该油品沸程的宽窄,即当石油馏分的沸程愈宽时,其蒸馏曲线的斜率愈大。具体计算如下式:

$$S = \frac{90\% \text{ 馏出温度} - 10\% \text{ 馏出温度}}{90 - 10} \quad (1-6)$$

此斜率表示从馏出 10% 到 90% 之间,每馏出 1% 的沸点平均升高值。例如,某石油恩氏蒸馏曲线中的 10% 点馏出温度为 78℃,90% 点馏出温度为 180℃,则其斜率为:

$$S = \frac{180 - 78}{90 - 10} = 1.2 (\text{℃}/\%)$$

由于石油中部分相对分子质量较大的组分对热不稳定,所以蒸馏时的液相温度一般不能超过 350℃,否则就会发生分解现象。因此,对于较重的石油馏分需要在减压下进行蒸馏,以降低其馏出温度。从所测得的减压下馏出温度,可借助有关的图表或计算式求得其相应的常压下馏出温度。

### 三、平均沸点

馏程在原油的评价和油品规格上虽然用处很大,但在工艺计算上却不能直接应用,因此工艺计算上为了要表示某一馏分的特征,需要用平均沸点的概念。它常用在原油处理工艺计算

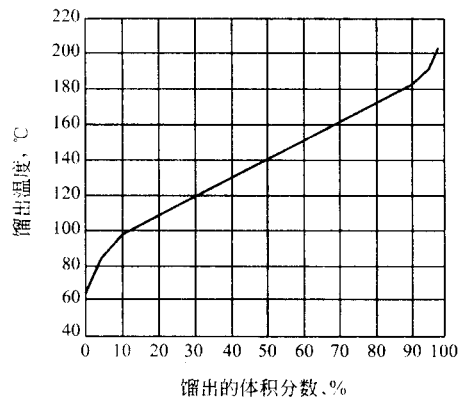


图 1-1 大庆原油中汽油馏分的蒸馏曲线

及其他物理性质的计算中。

平均沸点有几种,意义和用途也不一样,但都是根据恩氏蒸馏体积平均沸点和斜率求得,现分别叙述。

### 1. 体积平均沸点

恩氏蒸馏的10%、30%、50%、70%、90%,这五个馏出温度的平均值称为油品的体积平均沸点:

$$t_v = \frac{t_{10} + t_{30} + t_{50} + t_{70} + t_{90}}{5} \quad (1-7)$$

式中  $t_v$ ——油品的体积平均沸点,℃;

$t_{10}$ 、 $t_{30}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{70}$ 、 $t_{90}$ ——恩氏蒸馏10%、30%、50%、70%、90%的馏出温度,℃。

体积平均沸点主要用来求定其他难以直接测定的平均沸点。

### 2. 质量平均沸点

质量平均沸点为各组分质量百分数和相应的馏出温度的乘积之和:

$$t_w = w_1 t_1 + w_2 t_2 + w_3 t_3 + \cdots + w_i t_i \quad (1-8)$$

式中  $t_w$ ——油品的质量平均沸点,℃;

$w_1$ 、 $w_2$ 、 $\cdots$ 、 $w_i$ ——各组分的质量百分数;

$t_1$ 、 $t_2$ 、 $\cdots$ 、 $t_i$ ——各组分的馏出温度,℃。

### 3. 分子平均沸点

分子平均沸点为各组分摩尔分数和相应的沸点乘积之和:

$$t_m = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3 + \cdots + n_i t_i \quad (1-9)$$

式中  $t_m$ ——油品的分子平均沸点,℃;

$n_1$ 、 $n_2$ 、 $\cdots$ 、 $n_i$ ——各组分的摩尔分数;

$t_1$ 、 $t_2$ 、 $\cdots$ 、 $t_i$ ——各组分的馏出温度,℃。

对于石油窄馏分,可近似地用恩氏蒸馏50%点温度代替分子平均沸点。

### 4. 立方平均沸点

立方平均沸点为各组分体积百分数乘以各组分沸点(K)的立方根之和再立方:

$$T_{cu} = (V_1 T_1^{\frac{1}{3}} + V_2 T_2^{\frac{1}{3}} + \cdots + V_i T_i^{\frac{1}{3}})^3 \quad (1-10)$$

式中  $T_{cu}$ ——油品的立方平均沸点,K;

$V_1$ 、 $V_2$ 、 $\cdots$ 、 $V_i$ ——各组分的体积百分数;

$T_1$ 、 $T_2$ 、 $\cdots$ 、 $T_i$ ——各组分的馏出温度,K。

立方平均沸点可用来求定油品的特性因数和运动粘度。

### 5. 中平均沸点

中平均沸点  $t_{me}$  为立方平均沸点与分子平均沸点的算术平均值:

$$t_{me} = \frac{t_m + t_{cu}}{2} \quad (1-11)$$

式中  $t_{me}$ ——油品的中平均沸点,℃;

$t_{cu}$ ——油品的立方平均沸点,℃;

其他符号意义同前。



中平均沸点可用来求定油品的特性因数、氢含量、平均相对分子质量等。

上述五种平均沸点,除了体积平均沸点可根据油品的恩氏蒸馏数据直接计算外,其他几种按公式计算很难,因此,通常总是先利用恩氏蒸馏数据求得体积平均沸点,然后根据体积平均沸点计算沸点校正值,其校正值可按下列公式计算:

$$t_w = t_v + \Delta_w \quad (1-12)$$

$$t_m = t_v - \Delta_m \quad (1-13)$$

$$t_{cu} = t_v - \Delta_{cu} \quad (1-14)$$

$$t_{me} = t_v - \Delta_{me} \quad (1-15)$$

$$\ln \Delta_w = -3.64991 - 0.027060 t_v^{0.6667} + 5.16388 S^{0.25} \quad (1-16)$$

$$\ln \Delta_m = -1.15158 - 0.011810 t_v^{0.6667} + 3.70684 S^{0.3333} \quad (1-17)$$

$$\ln \Delta_{cu} = -0.82368 - 0.089970 t_v^{0.45} + 2.45679 S^{0.45} \quad (1-18)$$

$$\ln \Delta_{me} = -1.53181 - 0.012800 t_v^{0.6667} + 3.64678 S^{0.3333} \quad (1-19)$$

式中  $\Delta_w$ ——质量平均沸点的校正值,℃;

$\Delta_m$ ——分子平均沸点的校正值,℃;

$\Delta_{cu}$ ——立方平均沸点的校正值,℃;

$\Delta_{me}$ ——中平均沸点的校正值,℃;

$S$ ——恩氏蒸馏曲线斜率;

其他符号意义同前。

#### 四、特性因数

人们在研究各族烃类性质时发现将各族烃类以兰金氏温度(°R)表示的沸点的立方根对60°F的相对密度( $d_{15.6}^{15.6}$ )作图,都近似为直线,但其斜率不同,将此斜率命名为特性因数 $K$ 。所谓特性因数,是把相对密度与平均沸点关联起来,说明油品化学组成特性的一个复合参数。特性因数 $K$ 值,在一定程度上可以反映出原油的烃类分布情况。特性因数 $K$ 可用下式表示为:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T^{\circ R}}}{d_{15.6}^{15.6}} = 1.216 \frac{\sqrt[3]{TK}}{d_{15.6}^{15.6}} \quad (1-20)$$

对石油馏分来说,式(1-20)中, $TK$ 最早用的是分子平均沸点,以后改用立方平均沸点,近来又建议用中平均沸点。

表1-5列出几种纯烃的特性因数。由表中数据可以看出:烷烃的 $K$ 值最大,芳香烃 $K$ 值最小,而环烷烃的 $K$ 值介于二者之间。

表1-5 纯烃的特性因数

碳数	烃名称	沸点,℃	相对密度 $d_4^{20}$	特性因数 $K$
$C_7$	正庚烷	98.4	0.6837	12.72
	甲基环己烷	100.9	0.7694	11.36
	甲苯	110.8	0.8670	10.15
$C_8$	正辛烷	125.6	0.7025	12.68
	乙基环己烷	131.8	0.7879	11.37
	乙苯	136.2	0.8670	10.37