

现代石油化工丛书

石油加工 工艺学

SHIYOUJIAGONG GONGYIXUE

陈绍洲 常可怡 编著



SHIYOUJIAGONG

华东理工大学出版社

现代石油化工丛书

石油加工工艺学

陈绍洲 常可怡 编著

华东理工大学出版社

内 容 提 要

“石油加工工艺学”是为化学工程与工艺专业石油化工方向学习的本科生编写的教科书，计划为 30 教学时数。在学生已具备了“物理化学”、“化工原理”等课程的基础理论知识后，再通过对本书的学习，可以全面了解从原油制取各类石油产品的专门知识。本书内容包括：各类石油产品的特性及质量规格、原油评价方法、常减压蒸馏、重质油的轻质化、高辛烷值汽油组分的生产、油品精制方法和润滑油基础油的生产方法。本书除供大学本科生使用之外，也可供从事石油加工的工程技术人员阅读参考。

目 录

1 石油产品	
1.1 绪论	(1)
1.2 石油燃料	(2)
1.2.1 车用汽油	(3)
1.2.2 喷气燃料	(6)
1.2.3 柴油	(9)
1.2.4 燃料油	(13)
1.2.5 液化石油气	(15)
1.3 润滑油	(16)
1.3.1 内燃机油	(18)
1.3.2 齿轮油	(23)
1.3.3 液压油	(27)
1.3.4 全损耗用油	(28)
1.3.5 石油基润滑脂	(29)
1.3.6 润滑油和添加剂的发展趋势	(31)
1.4 固体石油产品——蜡、沥青、焦	(33)
1.4.1 石蜡和微晶蜡	(33)
1.4.2 石油沥青	(36)
1.4.3 石油焦	(38)
2 原油评价和原油加工方案	
2.1 原油的分类	(41)
2.1.1 工业分类(商业分类)法	(41)
2.1.2 化学分类法	(41)
2.2 原油评价	(42)
2.2.1 原油评价的目的和内容	(42)
2.2.2 原油一般性质分析	(43)
2.2.3 实沸点蒸馏及三种蒸馏曲线	(43)
2.2.4 直馏产品的烃类组成分析	(49)
2.2.5 润滑油原料、石蜡、地蜡的潜含量和性质	(51)
2.3 不同类型原油直馏产品的特点及加工方案的确定	(53)
2.3.1 大庆原油直馏产品特点和加工流程方案	(55)
2.3.2 胜利原油直馏产品特点和加工流程方案	(56)
2.3.3 燃料—化工型炼厂的原油加工流程	(57)
2.3.4 重质原油的特点和加工方案	(59)
2.3.5 高硫原油的加工方案	(60)
3 原油的预处理和常减压蒸馏	
3.1 原油的预处理——脱水、脱盐	(64)
3.1.1 原油含水、含盐的危害性	(64)

3.1.2	原油脱水、脱盐原理和工艺流程	(65)
3.2	原油的常减压蒸馏	(68)
3.2.1	原油蒸馏的特点	(68)
3.2.2	原油蒸馏的工艺流程和主要工艺操作条件	(72)
3.2.3	装置能耗与节能措施	(78)
3.2.4	设备的腐蚀与防护	(86)
4	重油轻质化	
4.1	催化裂化	(90)
4.1.1	工艺原理和原料、产物	(90)
4.1.2	裂化催化剂	(95)
4.1.3	工艺流程	(97)
4.1.4	反应——再生系统的影响因素	(104)
4.1.5	催化裂解	(108)
4.2	加氢裂化	(110)
4.2.1	原料、产品和化学反应	(110)
4.2.2	加氢裂化催化剂	(112)
4.2.3	工艺流程	(114)
4.2.4	工艺操作参数	(116)
4.2.5	缓和加氢裂化、中压加氢改质和临氢降凝	(118)
4.2.6	烃类水蒸汽转化制氢	(121)
4.3	热加工	(125)
4.3.1	延迟焦化	(125)
4.3.2	减粘裂化	(133)
4.4	渣油溶剂脱沥青获取裂化原料油	(136)
4.4.1	工艺原理	(136)
4.4.2	工艺流程	(137)
4.4.3	工艺操作条件和产品收率与质量	(139)
4.5	渣油轻质化的组合工艺	(140)
4.5.1	重油催化裂化——延迟焦化	(141)
4.5.2	重油催化裂化——芳烃抽提	(141)
4.5.3	重油催化裂化——溶剂脱沥青	(141)
4.5.4	渣油加氢脱硫——重油催化裂化	(142)
5	高辛烷值汽油组分的生产	
5.1	催化重整	(145)
5.1.1	重整的化学反应	(146)
5.1.2	重整催化剂	(147)
5.1.3	重整原料油及其预处理	(149)
5.1.4	固定床半再生式重整工艺流程和反应操作条件	(152)
5.1.5	连续重整	(158)
5.2	轻质烷烃异构化	(162)
5.2.1	烷烃异构化的发展和优点	(162)
5.2.2	化学反应和催化剂	(163)

5.2.3	工艺流程和操作条件	(165)
5.2.4	全异构化过程	(166)
5.3	从催化裂化液化气生产高辛烷值汽油组分	(168)
5.3.1	液化气的脱硫和气体分馏	(169)
5.3.2	烯烃烷基化	(173)
5.3.3	甲基叔丁基醚(MTBE)的生产	(179)
5.3.4	烯烃的叠合	(185)
6	轻质燃料油品的精制	
6.1	加氢精制	(188)
6.1.1	加氢精制的化学反应	(188)
6.1.2	加氢精制催化剂	(190)
6.1.3	工艺流程	(192)
6.1.4	工艺操作参数	(195)
6.1.5	气体脱硫和硫回收	(197)
6.2	电化学精制	(200)
6.2.1	硫酸精制	(201)
6.2.2	碱精制	(201)
6.3	氧化法脱硫醇(油品脱臭)	(203)
6.3.1	碱抽提—氧化法脱硫醇	(203)
6.3.2	固定床法氧化脱臭	(205)
7	润滑油基础油的生产	
7.1	基础油的分类方法和规格标准	(207)
7.2	基础油生产的加工路线	(210)
7.3	基础油的生产工艺过程	(212)
7.3.1	丙烷脱沥青	(212)
7.3.2	溶剂精制	(215)
7.3.3	溶剂脱蜡	(220)
7.3.4	补充精制	(227)

1 石油产品

1.1 绪 论

石油和天然气都是可燃性的天然矿产。石油是成分复杂的有机化合物的混合物,以液体的碳氢化合物(烃)为主,也含有气体或固体的烃类和含硫、氮、氧的非烃化合物。天然气主要由气态的低分子烷烃(主要是甲烷)和非烃气体如 CO_2 、 N_2 、 H_2S 等组成。

关于石油与天然气的成因一直是自然科学界关注的重大课题。“有机生油说”认为:在地球演变过程中,动、植物的残骸被埋在地壳的深层,沉积的有机质在还原性条件下埋藏达到一定深度,在高温、高压、细菌、催化剂等多种因素长时间的共同作用下,经历了生物降解、热催化、热裂化、高温变质等复杂的反应变化阶段,陆续转化为石油和天然气。丰富的有机质的聚积是油、气生成的基本前提,此外也还必须有良好的还原性条件才能使有机质得以保存并向油、气转化。能够满足这两项要求的自然地理环境是具有一定水体深度的浅海盆地和内陆湖泊,例如世界上两个最大的石油产地波斯湾和墨西哥湾就都是与浅海相沉积有关的含油气盆地,而我国的大庆油田则是世界上著名的陆相(湖泊)含油气盆地。在石油中发现的卟啉类有机化合物(它是叶绿素和血红素中所含的物质)为“有机生油说”提供了有力的证据,因此人们把这类物质称为石油的生物标记化合物。

石油绝大多数埋藏于地下深度为 1000~5000 米的石油储集岩内,在地质勘探时被发现,再经过钻井、采油后才能被提升到地面上。从地下开采出来而尚未经过炼制加工的石油称为原油,常温下多为黑褐色有粘性的液体,相对密度小于 1。至 1996 年 1 月 1 日,世界石油剩余探明储量为 138010Mt,我国剩余探明储量为 3288Mt,居世界第十位。

原油在油田就地通过简单处理,脱除泥沙和部分水、盐和溶解气之后,再经过输油管或使用油轮、油罐车从水路、陆路运送到炼油厂。在炼油厂内使用物理分离或化学转化的方法将原油进行多种加工,可得到一系列的石油产品和石油化工原料,它们都是发展国民经济和国防建设必不可缺的物资,包括石油炼制和石油化工的石油加工工业已经成为我国的支柱产业之一,充分、合理、高效率地利用石油资源对发展我国的经济建设具有重要的意义。

1995 年世界原油产量为 3072Mt/a,我国为 149.5Mt/a,居世界第五位。世界原油加工能力为 3723Mt/a,我国炼厂原油加工能力已达到 200Mt/a,列世界第四位。1995 年我国原油加工量及主要石油产品的产量及产率列于表 1-1,随着国民经济的发展,对油品需求量的增长,估计到 2000 年,我国原油加工量将达到 172~180Mt/a。

我国主要的油田有大庆、胜利、辽河、中原、新疆、华北、吉林、河南、江汉等,由于油田地质情况的复杂性,各油田之间的原油性质变化很大,即使是同一油田,各单井原油之间也可能存在差异,开采初期与开采后期也有所不同。但总体来说,石油的主要成分是由碳和氢两种元素(两者之和占总元素组成的 96%~99%)组成的烃类,包括烷烃、环烷烃、芳香烃三

表 1-1 1995 年我国主要石油产品产量及产率

项 目	产量, Mt	产率, %
原油加工量	135.01	100
汽油	28.41	21.0
煤油	4.28	3.2
柴油	36.84	27.3
润滑油	1.87	1.4
化工原料	12.59	9.3
燃料油	27.20	20.1
石蜡	0.85	0.6
石油焦	2.40	1.8
石油沥青	3.41	2.5

种,一般原油中不含有烯烃,经炼制加工后得到的油品中会含有烯烃。烃类是石油利用的主要对象,不仅作为液体燃料,还是发展石油化工的基本原料。除了碳和氢之外,石油中还含有硫、氮、氧等元素,含量占1%~4%,它们与碳和氢一起构成了有机硫化物、氮化物、氧化物、胶质、沥青质等,统称为非烃化合物。除此之外还含有一些微量的金属与非金属,如铁、镍、铜、钒、氯、砷、磷等。杂质元素的含量虽然并不多,但由于它们的存在会给原油加工过程带来许多麻烦,如引起催化剂中毒、加剧设备腐蚀、影响最终产品质量和造成环境污染等,所以对原油中除碳、氢之外的其他杂质特别要引起我们的高度重视。

石油产品包括气体、液体和固体三种状态的产品。我国石油产品分类多数是参照了ISO(国际标准化组织)已经公布的一些石油产品的分类标准而制定的。根据国家标准GB—498规定,依据石油产品的主要特征,将其分为六大类,如表1-2。每类产品中有不同的品种,每个品种中又有不同的牌号,故石油商品牌号可有上千种之多。将种类繁多的石油商品合理地进行分类,并分别制定出适合于每种商品的质量规格指标,才能使各炼厂都能按照统一的产品分类标准安排生产,以确保产品质量合格。

表 1-2 石油产品的分类

分 类	类别的含义	分 类	类别的含义
F	燃 料	W	石油蜡
S	溶剂和化工原料	B	石油沥青
L	润滑油和有关产品	C	石油焦

以下分别介绍除溶剂和化工原料之外的其他五类石油产品。

1.2 石油燃料

石油燃料包括液化石油气、汽油、煤油和燃料油,供发动机燃料、照明燃料和炉用燃料之

用,是我国工、农业生产、交通运输、现代国防建设中广泛应用的大宗油品。石油燃料约占石油产品商品构成的 85%。

随着科学技术的不断进步,不仅对燃料(尤其是发动机燃料)的数量要求日益增长,而且对质量的要求也越来越严格,使用高质量的燃料,可以提高发动机的效率、延长设备的使用期限,降低燃料的消耗量,在节约能源的同时还能减少污染物的排放量,有利于环境保护。对于每一种油品,要针对其自身组成的特点和使用场合的特点设置不同的质量规格指标,并从许多规格项目中选择出一种能突出反映油品性能特点的项目作为划分油品商品牌号的依据。从炼油厂某一个生产装置上得到的油品,不一定能全面地满足规格标准,将来自几种生产装置的性质不同的同类油品按照适当比例调合,使调合后的成品油能尽量满足油品规格的要求,有时还需要加入一些添加剂。炼油厂的多数成品油都是经过调和和加剂后制成的,它们成为能在市场上出售的商品油的必要条件是要满足对应商品牌号的全面质量标准。

下面以石油燃料中四种典型产品——车用汽油、航空煤油、轻、重柴油和重燃料油为例,说明对各种油品的使用性能要求和质量规格标准。

1.2.1 车用汽油

车用汽油主要是安装在汽车、摩托车、快艇上的汽油发动机的用油,也是一般的工、农业用的轻型汽油发动机的用油,是从原油中获得的最轻的馏分油。

汽油发动机又称点燃式发动机,属于活塞型往复内燃机,它的进油系统可分为汽化器式和电子喷射式两类,后者是 80 年代末逐渐发展起来的一种新型进油系统,它的优点是可根据不同车况的要求,精确控制汽油和空气的用量,使之达到最佳比例,燃料的燃烧更为完全,耗油量低,排气污染也少。我国近年来新生产的轿车也采用了电子喷射型进油系统,但就目前国内的汽车总保有量来说,进油系统仍然以汽化器式为主。其工作原理和结构示意图如图 1-1。它的工作原理是当汽缸活塞下行时吸入空气,在汽化器的喉管处,高速的空气流可将汽油带出并喷射成细雾状,在混合室中汽油开始蒸发汽化,与空气形成可燃性混合气体,直到通过进气阀进入热的气缸时,汽油蒸发完毕。当活塞上行时,汽油—空气混合气体被压缩,压力和温度不断提高,在压缩临近上止点时,用电火花塞点火引燃混合气,混合气体燃烧、膨胀,推动活塞向下运动而作功。这种点燃的方式可以使火焰前锋逐渐向未燃的混合气传播而形成平稳的正常燃烧。活塞运行到下止点和上止点时所对应的气缸容积之比称为压缩比,压缩比越高,发动机的热效率也越高。据有关资料介绍,汽车发动机压缩比每提高一个单位,可改善燃料油的经济性 4%~12%。

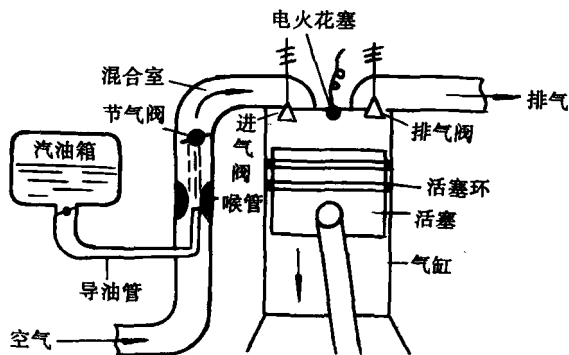


图 1-1 汽油发动机结构示意图

对于车用汽油的使用性能要求,主要有以下四个方面:

(1) 抗爆性。如果汽油的质量不高(化学组成不合理)或与发动机的压缩比不能匹配,发动机在工作过程中就会发生爆震,原因是经压缩的混合气中的烃类在未被火花塞点火之前就已发生了自燃,瞬间猛烈的燃烧会使汽缸内局部地区压力急剧升高而形成冲击波,造成发动机震动和发出强烈的金属敲击声,部分燃料未及充分燃烧而冒黑烟。爆震的结果是使机械零部件损坏和使发动机热效率下降,因此,汽油发动机的爆震现象必须予以避免。

爆震的产生是因为汽油中的一些组分太易于被氧化,积累了过多的过氧化物之后导致了自燃。发动机的压缩比越高,气缸内的压力、温度就越高,发生爆震的倾向性也越大,对于一定压缩比的发动机,必须使用相应牌号的汽油才能避免爆震。汽油的抗爆性与其化学组成有关,常用辛烷值表示。在各族烃类中,芳烃的抗爆性最好,辛烷值最高;正构烷烃的抗爆性最差,辛烷值最低,异构烷烃、烯烃、环烷烃的辛烷值高于同碳原子数的正构烷烃。通常将异辛烷(2,2,4-三甲戊烷)的辛烷值定义为100,正庚烷的辛烷值定义为0,某种汽油的辛烷值就等于将此油在标准汽油机上作试验时,爆震性能与之相同的由异辛烷与正庚烷配制的参比燃料中异辛烷的体积百分数。汽油的辛烷值越高,抗爆性就越好,就能用于压缩比高的发动机。汽油辛烷值每提高一个单位就可以减少油耗0.7%~3.1%,节能效果显著。

车用汽油的辛烷值有研究法(ROK)与马达法(MON)两种,分别反映汽车在低速和高速行驶条件下的抗爆性,为了反映汽车在实际行车中的抗爆性,还有一种道路辛烷值,它近似等于抗爆指数(M+R)/2。参比燃料的ROK与MON值是相等的,而对多数成品汽油来说ROK往往高于MON,两者的近似关系可表示成下式,并与汽油的组成不同而有不同。

$$\text{MON} = \text{ROK} \times 0.8 + 10$$

因为抗爆性是汽油最重要的使用指标,所以汽油的商品牌号就依辛烷值的高低来划分。目前,我国车用汽油按国家标准(GB484-93)依据汽油的ROK分为90、93、97三个牌号,前二者适用于一般轿车,分别对应于压缩比不高于8.2和压缩比不高于8.5的发动机;后者适用于高级轿车,对应于压缩比不高于9.0的发动机。这三种汽油的质量规格列于表1-3。

除此之外,我国目前尚有部分压缩比低的旧式载重汽车仍使用70号(按照MON)汽油,随着汽车工业的发展和产品的更新换代,旧式车型将被新车型所取代,70号汽油用量也将不断缩减,最终将被淘汰。

在汽油中加入抗爆剂四乙基铅($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)能减缓氧化、抑制自燃,显著提高汽油(尤其是直馏汽油)的辛烷值,但铅也会随燃烧尾气排放到大气中造成环境污染,对于已经装有尾气转化器的现代汽车也会因铅中毒而造成催化剂失活。由于铅对人体中枢神经具有极大的伤害力,从80年代中期开始,在环境保护意识日益强烈的形势下,世界各国均注意到汽油无铅化的问题,美国、日本及一些西欧国家已先后宣布禁止销售和使用含铅汽油,率先实现了汽油的无铅化。我国于1997年在北京、上海、天津等城市已相继实行了汽油无铅化,其他省市也将逐步推行。所以目前我国同一种牌号的汽油中就会有含铅与无铅两种,它们的质量差别仅只在含铅量这一项上,无铅汽油规定的铅含量最大限值是不大于0.013g/L,且不允许故意加铅,也不添加着色染料,以便区别于加有染色剂的含铅汽油。

表 1-3 车用汽油规格(GB 484-93)

项 目	质量指标		
	90号	93号	97号
抗爆性			
研究法辛烷值(RON) 不小于	90	93	97
抗爆指数(ROX+MON)/2 不小于	85	89	92
铅含量, g·L ⁻¹ 不大于	0.35	0.45	
馏程:			
10%蒸发温度, °C 不高于	70		
50%蒸发温度, °C 不高于	120		
90%蒸发温度, °C 不高于	190		
终馏点, °C 不高于	205		
残留量, %(体) 不大于	2		
蒸气压, kPa			
从9月1日至2月29日 不大于	88		
从3月1日至8月31日 不大于	74		
实际胶质, mg·(100mL) ⁻¹ 不大于	5		
诱导期, min 不小于	480		
硫含量, %(质) 不大于	0.15		
硫醇(需满足下列要求之一):			
博士试验	通过		
硫醇硫含量, %(质) 不大于	0.001		
铜片腐蚀(50°C, 3h), 级 不大于	1		
水溶性酸或碱	无		
酸度, mg KOH·(100mL) ⁻¹ 不大于	3		
机械杂质及水分	无		

(2) 蒸发性。汽油馏分的轻重将影响到它在混合室中的蒸发程度和与空气混合的均匀程度,也就决定了它在气缸中燃烧的平稳性和完全性,因此对汽油必须有一定的馏分组成要求,常用恩氏蒸馏的数值来表示。恩氏蒸馏的各点馏出温度与汽油的有关使用性能有较为密切的相关性,例如:10%点—启动性;50%点—加速性、平稳性;90%点—燃烧完全性;终馏点—积炭倾向。汽油的各点馏出温度均不能高于质量规格中所规定的数值才是质量合格的产品。

汽油的头部馏分也不能太轻,否则将会在导油管中就过早汽化而不能通畅供油。头部轻组分的数量用蒸汽压控制,并对不同的使用季节(夏或冬)作了不同的规定,汽油的蒸汽压不得高于该数值,以避免在供油系统内发生气阻现象。

(3) 安定性。当汽油中含有烯烃,尤其是共轭二烯烃、芳烯烃和含硫、含氮化合物等不安

定组分时,在储存和使用过程中易发生氧化、缩合反应生成胶质,储存后的汽油颜色加深,使用时在机件表面生成粘稠的胶状沉积物,高温下可进而转化为积炭。

表示汽油安定性的质量指标有实际胶质和诱导期两项,前者是用 150℃热氮气流吹扫使汽油全部蒸发之后的残留物,表示汽油中可溶性胶质的含量,此值越低越好;后者是置汽油于 100℃、0.7MPa 氧气压力下,直到因汽油发生明显氧化反应而导致氧气压力下降所经历的时间,诱导期越长,汽油的抗氧化安定性越好。碘价表示汽油中烯烃含量,也是与安定性有关的指标。

为了改善汽油的安定性,可向汽油中加入抗氧化剂和金属钝化剂。

(4) 腐蚀性。汽油在储存和使用均与金属接触,若汽油中含有硫化物(特别是硫醇类活性硫化物)和有机酸,则会对金属造成腐蚀,硫化物的燃烧产物二硫化物也有腐蚀作用。

反映汽油腐蚀性的质量指标有总硫含量、硫醇硫含量、铜片试验(检验活性硫化物存在与否)和酸值。水溶性酸、碱是汽油在用酸、碱洗涤法精制之后因水洗不完全而残留在汽油中的,也应该全部除去。

作为城市中现代化交通工具的轿车,随着其数量的迅速增加,在汽油消费量增长的同时,车辆的排气对城市大气所造成的污染也日益受到世人的关注。由于节能和环保的双重原因,对汽油质量的要求越来越高,整体动向是朝着高标号、无铅化、洁净化的“绿色燃料”方向发展。自 80 年代提出汽油无铅化之后,美国于 1990 年针对新修订的在 1997 年前分阶段实施的清洁空气法规而提出了新配方汽油的指标,其中主要包括降低汽油中的芳烃含量、控制苯的含量、降低蒸汽压、减少烯烃含量、提高汽油含氧量、降低含硫量和 90% 馏出温度。目的是减少汽车排放气中的 NO_x、未完全燃烧烃类、CO 和多环有机物。减少因汽油蒸发而逸散到大气中的挥发物是为了减少地面的臭氧生成量,因烯烃、芳烃生成臭氧的活性高,在汽油组成中要加以控制,苯则因毒性大,限制得更加严。但排放的要求和辛烷值的要求存在矛盾,因烯烃、芳烃减少而损失的辛烷值要由加入醚类含氧化合物加以弥补。美国自 1995 年开始执行的新配方汽油规定了以下指标:

雷德蒸汽压	kPa	冬季≥62.0,夏季≥55.2
辛烷值	RON	不低于现有水平
芳烃	V%	≥25
烯烃	V%	≥5
苯	V%	≥1.0
90%点	℃	<160
含氧量	W%	CO 未达标地区≤2.7,臭氧未达标地区≤2.0
含硫量	μg/g	≥300

美国是世界上汽油生产量最大的国家,它所推行的含氧燃料和新配方汽油必然对其他国家和地区产生影响,将使世界汽油质量发生重大变化,这些措施也很值得我国借鉴。

1.2.2 喷气燃料

喷气燃料又称航空煤油,是从原油中提炼的中间馏分油,是当今在军事和民航上广泛使

用的喷气式飞机上的航空涡轮发动机的燃油。随着我国空运能力的不断扩大,喷气燃料需用量的年增长率在10%以上,但由于喷气燃料生产工艺严格,质量要求很高,其所处的馏分范围也正与灯用煤油、化工轻油、重整原料油、低凝柴油、烷基苯原料等多种油品所需要的馏分交错重叠,加之国产原油的轻馏分含量少,造成喷气燃料供不应求。

航空涡轮喷气式发动机是连续燃烧型的内燃机,结构示意图如图1-2。燃油用高压油泵喷入燃烧筒内,空气经压缩机升压后也进入燃烧筒,两者形成的可燃性混合气藉筒内火焰着火燃烧,高温的气体燃烧产物在推动涡轮(带动空气压缩机)作功之后从尾喷管喷出,所形成的巨大反作用力可促使飞机向前飞行。

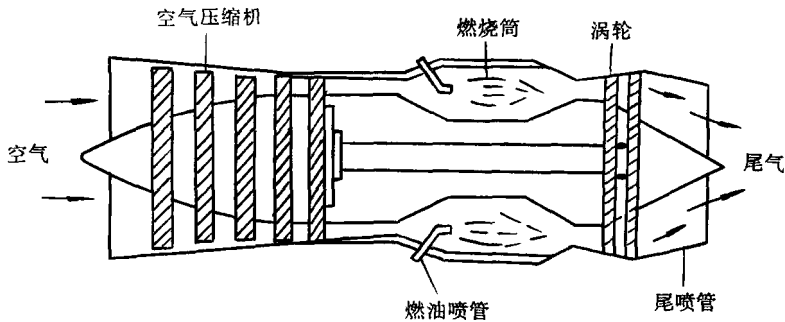


图1-2 涡轮喷气发动机结构示意图

飞机在高空中运行时,环境温度低、气压低,工作条件十分苛刻。在航行过程中,燃油的喷射和燃烧要连续不断地进行,对发动机的工作状况要求万无一失,否则将危及飞行安全,因此对喷气燃料的质量要求非常严格,在规格标准中列出的质量要求项目也很多。

我国喷气燃料有五个牌号:1号(RP-1)和2号(RP-2)均为煤油型燃料,馏程为135℃~240℃,RP-1的结晶点为-60℃以下,RP-2的结晶点为-50℃以下。3号(RP-3)为较重的煤油型燃料,馏程为140℃~280℃,结晶点不高于-46℃,闪点>38℃。4号为宽馏分型燃料,馏程为60℃~280℃,结晶点不高于-40℃。5号(RP-5)为高密度、高闪点、低冰点的喷气燃料,专供舰载飞机使用。其中采用国际航运协会标准的3号喷气燃料被民航系统广泛使用,其规格标准如表1-4。

对喷气燃料的质量要求,可归纳为以下六个方面:

(1) 雾化性和蒸发性。燃油用高压油泵喷射后呈细小液滴后散开,具有较低粘度的油才能雾化良好,有利于油的迅速蒸发,与空气形成均匀的混合气,使燃烧更为平稳和完全。然而燃油的粘度也不能过低,因为燃油本身又要同时兼作高压柱塞泵的润滑剂,所以在规格中对燃油的最高、最低粘度都有相应的规定。除了粘度之外,蒸发的速度和完全程度也取决于油的馏分组成,对恩氏蒸馏的各点馏出温度都作了相应的规定,馏分过重蒸发性差,未蒸发的燃料会受热分解形成积炭;馏分过轻则在使用中不安全,所以对反映高挥发组分含量的闪点也作了规定,以保证防火安全。

表 1-4 3 号喷气燃料规格(GB6537-86)

项 目	质量指标	项 目	质量指标
密度(20℃), kg · m ⁻³	775~830	净热值, J · g ⁻¹	不小于 42800
馏 程		燃烧性能(需满足下列要求之一):	
初馏点, °C	实测	a. 烟点, mm	不小于 25
10% 馏出温度, °C	不高于 204	b. 萘系烃含量(烟点不小于 20mm 时), %(质)	不大于 3
20% 馏出温度, °C	实测		
50% 馏出温度, °C	不高于 232	c. 辉光值	不小于 45
90% 馏出温度, °C	实测		
98% 馏出温度, °C	不高于 280	实际胶质, mg · (100mL) ⁻¹	不大于 5
残留量及损失量, %	不大于 2.0	铜离子含量, μg · kg ⁻¹	不大于 150
闪点(闭口), °C	不低于 38	水反应	
运动粘度, mm ² · s ⁻¹		体积变化, mL	不大于 1
20℃	不小于 1.25	界面情况, 级	不大于 1b
-20℃	不大于 8.0	分离程度, 级	实测
冰点, °C	不高于 -47	固体颗粒污染物含量, mg · L ⁻¹	实测
芳烃含量, V%	不大于 20	动态热安定性	
烯烃含量, V%	不大于 5	过滤器压力降, kPa	不大于 10.1
酸度, mg KOH · (100mL) ⁻¹	不大于 1.0	预热管评级, 级	小于 3
硫含量, %(质)	不大于 0.20	或热氧化安定性	
硫醇性硫含量, %(质)	不大于 0.001	过滤器压力降, kPa	不大于 3.3
或硫醇性稳定性试验(博士试验)	通过	预热管评级, 级	小于 3
铜片腐蚀(100℃, 2h), 级	不大于 1	电导率(20℃), pS · m ⁻¹	50~250
银片腐蚀(50℃, 4h), 级	不大于 1		
颜 色	目测	外 观	清澈透明, 无不溶解水及悬浮物

(2) 燃烧性。喷气燃料的燃烧性能包括热值和积炭倾向两方面。热值越高, 发动机所能产生的能量也就越大, 对远程飞行的飞机, 在油箱的体积已被固定时, 使用高体积热值的油品就可能有更长的续航距离, 因此对喷气燃料常同时提出大密度、高热值的要求。油品的燃烧还必须完全, 避免因燃烧筒壁上形成积炭而降低传热、造成燃烧筒局部过热而变形, 在燃烧气体中含有碳粒会使涡轮的叶片受损伤。为此要限制油品中芳香烃的含量, 特别是萘系芳香烃的含量, 理想的化学组成应该是异构烷烃和环烷烃。油品积炭倾向还可以用烟点(无烟火焰高度)和辉光值(与一定辐射强度的火焰温度有关, 含碳微粒越多, 辐射强度就越大)两个指标来表示, 此两数值越大, 抗积炭性能越好。所以在油品的质量规格中对芳烃含量的高限

和烟点、辉光值的低限都作了规定。

(3) 低温性能。飞机在高空飞行时,机舱内的油箱温度可能降得很低,必须保证油品在低温下不会析出结晶,包括蜡的结晶和冰的结晶,以免晶体堵塞滤清器和油路而中断供油。结晶点是喷气燃料的重要质量指标,不同牌号的油正是由于它们的结晶点不同,用于军事或寒区时不能高于 -60°C ,用于一般民航时不得高于 -47°C 。结晶点与油品中的正构烷烃含量有密切关系,直馏航煤的结晶点高低完全取决于原油的类型,例如从石蜡基的大庆原油中生产的就只能达到 -50°C ,而从中间基原油中生产的才能达到 -60°C 。

为了防止在低温下析出冰晶,还要严格限制油品含水,要按规定项目进行水反应检测。

(4) 安定性。喷气燃料要有很好的储存安定性和抗氧化安定性,以保证常温下储存不变质,在供油系统的温度和油中溶介氧的作用下,油品受热氧化生成沉渣的倾向也要小,以免堵塞过滤网。属于这方面的质量指标有烯烃含量(或碘价)、实际胶质、铜离子含量、热氧化安定性或动态热安定性等项目。

(5) 腐蚀性。为了防止燃料对油泵精密部件的腐蚀,对油品的总硫量、硫醇性硫、酸度、铜片腐蚀等指标均需加以控制。由于所用合金材料中含有银,还专门设置了银片腐蚀项目。

(6) 洁净度。要求喷气燃料清彻透明,不含固体颗粒物、细菌等有害成分。

综上所述,对喷气燃料的质量要求是很高的,而且是多方面的,以烃类为主要组成的矿物油难以全面满足要求,因此需向油中加入一些添加剂,发挥各自的功效,以弥补燃料在某些使用性能上的不足。例如能防止燃料中的水形成冰晶的防冰剂、防止高温燃气对镍铬合金火焰筒腐蚀(烧蚀)的抗烧蚀剂,提高储存安定性的抗氧化剂和金属减活剂、防止静电荷积累导致起火的抗静电剂、为抑制细菌生长的抗菌剂、为减少锈蚀并能增加燃料润滑性的防腐剂等,可根据燃料的特性和使用条件酌情选用。同时也特别要注意加入添加剂后对油品性质可能产生的一些副作用,故对加入的品种和数量要慎重选择。如抗烧蚀剂(CS_2)就可能对喷气燃料的润滑性、安定性等方面产生不良影响,随着火焰筒结构和材质的变化和改进,已大大减少了火焰筒内可能产生气相烧蚀的条件,抗烧蚀剂也就可以不加了。

1.2.3 柴油

以柴油为燃料的柴油机广泛用于载重货车、公交大客车、铁路机车、发电机、拖拉机、矿山、建筑工程机械、船舶、军用坦克等,其功率从小到一大一应俱全,可从小到几个千瓦大至上万千瓦,如图 1-3。它所用的燃油—柴油也就成为炼油行业中用途最广、数量最大的产品。柴油机也属于活塞型往复内燃机,由于它具有压缩比大、热效率高(柴油机约为 50%,而汽油机仅 30%左右)、油耗小、经济性好的特点,使柴油成为节能型油品,柴油机增长速度已经

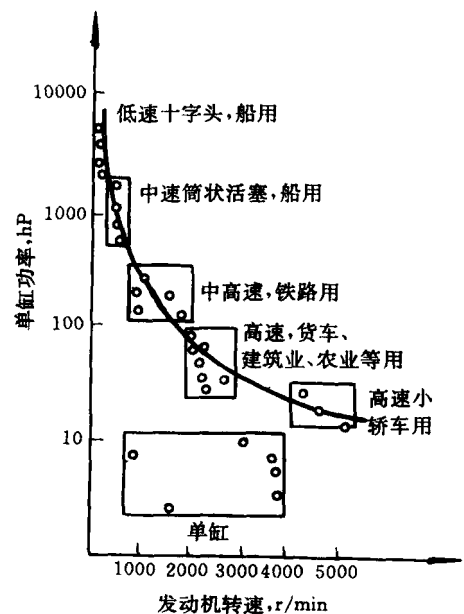


图 1-3 现代柴油机分类

超过了汽油机。在世界范围内对柴油需求的增长速度也超过了对汽油的需求,我国也同样如此。除了小轿车、摩托车、快艇、直升飞机等必须使用轻便型的汽油机之外,4~6吨的载重、载客汽车尽量用柴油机取代汽油机。油品消费中的柴汽比是国家对石油产品结构需求的一项重要指标,我国的消费柴汽比也逐年增加,目前已经趋近于1.5。柴油是一种节能型燃料,多增产柴油,使炼厂生产的柴汽比能与消费柴汽比接近是我国炼油工业的一项重要任务。

柴油可根据馏分的轻重分为轻柴油和重柴油两种,轻柴油用于转速在1000r/min以上的高速柴油机,重柴油用于转速在500~1000r/min的中速柴油机和转速低于500r/min的低速柴油机。轻柴油按凝固点划分为六个牌号,重柴油按50℃运动粘度划分为三个牌号。同时轻柴油又按质量水平分为优质品、一级品和合格品三个等级。轻柴油和重柴油的质量规格标准分别列于表1-5和表1-6。

对轻柴油的使用性能主要有以下五个方面:

(1) 抗爆性。柴油机是压燃式发动机,工作原理和结构示意图如图1-4。与汽油机不同的是柴油并不预先和空气混合,而是空气先进入汽缸内(分自然吸气式和增压式)单独被压缩,压缩比为15~25,压力可达3.5MPa以上,温度在500℃~600℃,增压式会更高。压缩将结束时用高压油泵将柴油喷射入热的空气中,立即受热蒸发,与空气形成混合物,因柴油自燃点低,可迅速被氧化而自燃,在燃烧气体膨胀做功推动活塞向下运动过程中,喷油还在继续进行,按照这样逐步喷油逐步燃烧的方式进行,汽缸内的压力平缓上升,发动机也能平稳地工作。但如果所用柴油的自燃点过高,柴油从喷入汽缸内开始到发生自燃的一段时间(称为滞燃期)就会被拖长,而喷油又在不断地进行着,至油能开始自燃时,汽缸内已经积聚了较多的燃料,一旦同时发生燃烧就会造成汽缸内压力剧增,强大的冲击波撞击活塞使之发出金属敲缸声,引起爆震现象,使发动机功率下降、机件受损。从表面看,柴油机的爆震与汽油机在现象上很相似,但其引发的原因却完全不同,这是因为对燃料的自燃性能要求不同,对柴油机因没有点火机构,要求油品的自燃点要低,喷油后能迅速自燃;而汽油机却要求油品的自燃点要高,在点火之前不要发生自燃。

表示轻柴油抗爆性的质量指标是十六烷值(CN),定义抗爆性好的正十六烷为100,抗爆性差的 α -甲基萘为0,将两者按一定比例配成参比燃料,某种柴油的十六烷值就是在标准柴油机上测得的爆震性能与之相同的参比燃料中的正十六烷的体积百分含量。柴油的十六烷值与其化学组成有关,从石蜡基原油中得到的直馏柴油因富含正构烷烃而十六烷值高;而从催化裂化(尤其是渣油催化裂化)得到的柴油因富含芳烃而十六烷值低,常达不到质量标准所规定的不得小于45的要求。此外,十六烷值也与馏分组成有关,较重组分自燃点低、十六烷值高;较轻组分自燃点高、十六烷值低。

对于催化裂化柴油可通过脱除芳烃来提高十六烷值,但因过程复杂、经济性差,常用的方法是加入十六烷值改进剂,它是一种硝酸烷基酯类化合物,高温下易于分解形成自由基而促进燃料的氧化,有缩短滞燃期的作用。

(2) 雾化性和蒸发性。高速柴油机要在很短的时间内完成柴油的雾化、蒸发和自燃。喷油时的射角大小、射程远近、液滴直径都在很大程度上取决于柴油的粘度,有合适的粘度才能保证优良的雾化质量,进而达到迅速的蒸发和完全的燃烧,此外柴油的粘度还要能满足对高压油泵润滑的要求。所以对不同牌号的柴油的合适粘度都作了具体的规定。

表 1-5 轻柴油规格(GB252-87)

项 目	质 量 指 标																	
	优 级 品					一 级 品					合 格 品							
	10	0	-10	-20	-35	-50	10	0	-10	-20	-35	-50	10	0	-10	-20	-35	-50
碘值, $\text{gI} \cdot (100\text{g})^{-1}$	不大于 6					—					—							
色度, 号	不大于 3.5					3.5					—							
储存安定性沉渣, $\text{mg} \cdot (100\text{mL})^{-1}$	不大于 —					2.0					—							
实际胶质, $\text{mg} \cdot (100\text{mL})^{-1}$	不大于 —					—					70							
硫含量, % (质)	不大于 0.2					0.5					1.0							
硫醇硫含量, m%	不大于 0.01					0.01					—							
水 分	痕迹					痕迹					痕迹							
酸度, $\text{mg KOH} \cdot (100\text{mL})^{-1}$	不大于 5					5					10							
10% 蒸余物残炭, m%	不大于 0.3					0.3					—							
灰分, m%	不大于 0.01					0.01					0.02							
铜片腐蚀(50℃, 3h), 级	不大于 1					1					1							
水溶性酸或碱	无					无					无							
机械杂质	无					无					无							
运动粘度(20℃), $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	3.0~8.0		2.5	~ 1.8~7.0		3.0~8.0		2.5	~ 1.8~7.0		3.0~8.0		2.5	~ 1.8~7.0				
			8.0					8.0					8.0					
凝点, ℃	10	0	-10	-20	-35	-50	10	0	-10	-20	-35	-50	10	0	-10	-20	-35	-50
冷滤点, ℃	12	4	-5	-14	-29	-44	12	4	-5	-14	-29	-44	12	4	-5	-14	-29	-44
闪点(闭口), ℃	65				45		65				45		65				45	
十六烷值*	45					45					45							
馏程:																		
50% 馏出温度, ℃	300					300					300							
90% 馏出温度, ℃	355					355					355							
95% 馏出温度, ℃	365					365					365							
密度(20℃) $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	实测					实测					实测							

* 由环烷、中间基原油生产的或混有催化裂化柴油组分时,十六烷值允许不小于40。