

128024

基本館藏

譯文選輯

石油煉制

石油工業出版社

內 容 提 要

本書共收有21篇文章，除一篇譯自德文外，其餘都譯自蘇聯各雜誌。全書分成三個主要部分。

第一部分是關於石油加工工藝流程及石油化學方面的，專門介紹石油裂化，加氫，活性炭重整等；第二部分是關於油品的應用和分析方面的，專門介紹添加劑的應用，潤滑油的性質等；第三部分專門探討管線水力計算，動力，焊接等與石油煉制有關的其他各專業方面的問題。

本書可供石油煉制人員及其他從事石油煉制有關專業的工程技術人員參考。

統一書號：15037·288

譯文選輯

石 油 煉 制

*

石油工業出版社出版（地址：北京六鋪炕石油工業部十號樓）

北京市書刊出版業營業許可證出字第083號

北京市印刷一廠排印 新華書店發行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張6 $\frac{1}{2}$ * 138千字 * 印1—800冊

1957年9月北京第1版第1次印刷

定價(11)1.40元

目 录

I. 石油加工工艺流程及石油化学

泥盆紀石油渣油輕度热裂化	1
論石油殘油破坏加氢过程中芳香烴的加氢深度	9
气体汽油的活性炭催化剂重整过程	21
$C_{12}-C_{10}$ 烴烴的異構化	29
自潤滑油中析出的环烷烴和芳香烴的薄層氧化	41
* 石油高沸餾分中的环烷烴	47
原料烴的結構对合成潤滑油物理-化学性質的影响	63

II. 油品的应用及分析

添加剂对各种柴油机潤滑油性質的影响	79
形成漆膜的临界湿度	95
拖拉机煤油爆击性的测定	99
燃料化学安定化的抗金屬活性剂的应用	106
論石蜡基潤滑油在低溫下的性質	114
潤滑油的化学安定性和电安定性	123
洗滌添加剂	135
放射化学法研究潤滑油中添加剂溶液的穩定性	152

III. 其他

“热”石油管路的水力压头計算	155
石油煉厂动力方面的設計問題	168
美国費城石油煉厂生产污水的机械-化学处理	180
应用調整式节流阀代替冷凝液分离罐	189
管路建筑工程中的对接接触电焊	195
成堆干餾	208

I. 石油加工工艺流程及石油化学

泥盆紀石油渣油輕度热裂化

C.B. 阿傑尔松等著

泥盆紀石油所得的渣油經輕度热裂化，轉变为合格的餾爐燃料油并額外得到一定量的汽油，是最行得通的方法。

渣油是一种重質的高膠油品，含氫很少；它的裂化必須在保証縮合产品的生成达到最低值的条件下进行，也就是：

- 1) 在高温及短促的反应時間內进行，
- 2) 用裂化时不易生成焦炭的油品，將渣油稀釋。

当渣油裂化时，殘油粘度的降低是用減輕它的餾份組成的方法来实现的。为此，在裂化过程中，自原料的高沸点餾份生成的較大量的輕質及重質餾份被打入殘油中。所以在深度裂化爐中將煤油-瓦斯油餾份用于生成汽油及气体是不合适的。同时，在帶有单独反应塔的裝置中所进行的热裂化过程，为了达到最适宜的裂化产品产率指标，在反应塔中就要保持足够高的温度。

根据这一点，选用了普通的双爐裂化裝置流程作为渣油裂化工業性試驗的最初的流程。

为了減少餾份消耗，曾將深度裂化爐出口温度降至510—525°C。此外，还須將深度裂化爐的輕循环油的組成減輕。

为了保持裂化殘油的粘度在所需的水准，低压蒸發塔K-4中就應維持較高的压力(从3到4表压)。由于压力高，蒸

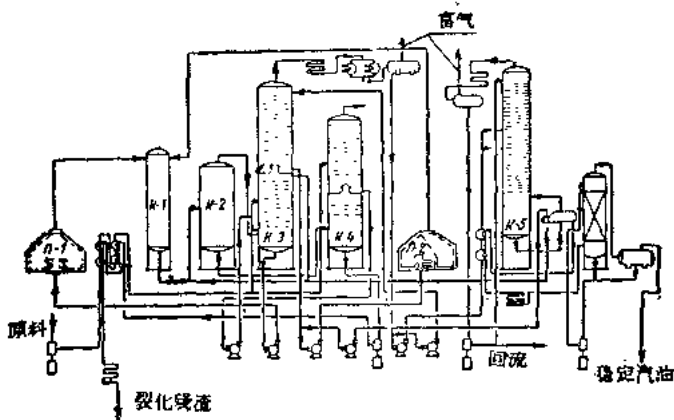


圖 1 双爐熱裂化流程圖

發出來的輕餾份的量就減少，裂化殘油的餾份組成就變輕。

泥盆紀石油的渣油輕度裂化初次的工業性試驗是按照圖 1 所示的流程進行的。

按這個流程，原料在換熱器中加熱至 160°C ，一部份送至塔 K-3 下段，另一部份送至低壓蒸發塔 K-4，在此原料與蒸發塔底部上升的循環油汽混合，再送至塔 K-3 下段。從 K-3 底部出來的溫度為 380°C 的重油與循環油的混合物，用熱油泵送入輕度裂化爐。輕度裂化爐產品，在溫度 $470-480^{\circ}\text{C}$ 時，進入反應塔 K-1，然後經減壓閥進入高壓蒸發塔 K-2。溫度為 430°C 的殘油，從蒸發塔 K-2 流至蒸發塔 K-4；由於壓力降低，在 K-4 中裂化殘油進行補充蒸發，其溫度降至 400°C 。裂化殘油自 K-4 流經換熱器及冷卻器送入儲罐。K-2 塔頂蒸汽被導入 K-3，在此與原料相遇並部份地被冷凝。未被冷凝的油汽上升至塔頂。從塔 K-3 的中間罐出

来的循环油，温度为 300°C，用热油泵打至深度裂化爐。从爐子出来的油汽，温度为 215°C，进入反应塔 K-1，在塔内与輕度裂化爐的产品相混合。

自 K-3 塔頂取出汽油及气体。塔頂温度保持在 180°C。汽油在冷凝后进行稳定及碱洗。而气体则送至吸收及气体精餾装置。

有三个装置按照上述流程操作了 3—5 个月。

常减压装置的渣油被用作裂化的原料，此渣油是在割取了用来催化裂化的减压餾出物以后所得到的。渣油产率为原油的 33—35%。

渣油双爐热裂化的原料及产品的特性载于表中。

表中的数据說明，裂化原料是比重为 0.980 的輕渣油。

下面所列的是渣油双爐裂化的物料平衡。

裂化的物料平衡(以%計)

进料:

渣油 100.0

出料:

稳定汽油 11.5

稳定塔頂产物 1.9

氢气 4.7

裂化殘油 50.5

損失 2.1

装置平均处理量为 1625 吨/晝夜。汽油产率自 9.6—12.5%，开始的数字为头几个操作周期中所得到的，以后的汽油产率就增高至 12—12.5%，平均为 11.5%。

指 标	輕度裂化		輕循环油	穩定汽油	裂化殘油
	原 料	爐 进 料			
比重	0.981	0.930	0.839	0.721	1.000
恩氏蒸馏, °C					
初馏点	—	182	109	40	—
10%	—	—	—	63	—
50%	—	—	—	107	—
90%	—	—	—	145	—
205°C以前馏出%	—	5	50	—	—
300°C以前馏出%	—	30	95	—	—
終馏点, °C	—	—	325	165	—
80°C时条件粘度	25.6	2.12	—	—	13.8
碘价	—	—	31.4	97.2	—
可被磺化的物質, 体积%	—	—	49.4	42.5	—
硫酸法測定膠質, 体积%	—	50	8	—	—
瀝青質, 重量%	6.32	—	—	—	14.3
炭青質, 重量%	—	—	—	—	0.35
殘炭值	14.9	11.0	—	—	20.2
不加四乙鉛时辛烷值	—	—	—	68.2	—
Богданов 蒸馏:					
初馏点, °C	215	194	—	—	213
350°C前馏出%	3.6	27	—	—	9.7
500°C前馏出%	33.4	56	—	—	45.3
硫, 重量%	—	—	0.78	0.57	2.71

在第一种情况下, 虽然裂化深度較小, 但气体与汽油的比例却較大。这可能是由于, 在前一种情况下深度裂化爐出口的产品温度是525°C, 而在第二种情况下是510°C。

裂化产品质量的数据也載在表中。

輕度裂化爐的进料含350°C以前的馏份达27%。进料中

渣油热裂化的詳細物料平衡

(由第一个及最后一批中的一个操作週期中所取得)

	五月	九月
进料:		
原料	100.00	100.00
出料:		
G_1	0.79	1.10
G_2	0.80	0.87
G_3	1.37	1.78
G_4	1.35	1.51
G_5	1.40	—
$G_1 \sim G_4$ 共計	4.52	5.69
$G_5 +$	10.56	14.40
裂化殘油	85.07	78.11
損失	2.10	2.10

膠質含量(硫酸法)平均为 50%。

深度裂化爐中循环輕油含汽油餾份平均为50%。当重質裂化原料为輕餾份大大的稀釋时，生成的輕循环油就少了，用作深度裂化爐的进料就嫌不够。因此当渣油双爐裂化时，就不得不人为地用降低塔頂温度的方法將汽油餾份加入輕循环油中。这样就使輕循环油中含大量的汽油，并导致汽油終餾点的显著下降。

汽油的終餾点为 165°C ，碘价 97，不加鉛时的辛烷值平均为68。裂化殘油可作为 100 号鍋爐燃料用。 350°C 以前的餾份为10%，在 500°C 前的餾份为 45%；含硫 2.71%。縮合产物、瀝青質及炭青質的含量相应地等于14.3及0.35%。

三个热裂化裝置在許許多多的操作週期中，于五个月后，証明了裝置在加工渣油时稳定地操作是完全可能的。裝

置的操作週期从 30 到 40 晝夜，而有一个装置操作了 55 晝夜，然后停下来按计划进行检修。

这样，当渣油裂化时，輕度裂化爐管并未見严重的結焦，虽然在进料中膠質含量很高。

渣油裂化时稳定汽油产率达 13%，气体产率(C_1-C_4)为 5%，气体：汽油的比值約为 40%。渣油裂化时，气体生成量的增高可能是由于在原料中存在着大量的瀝青——膠狀物質，它們在裂化过程中生成了大量的气体。此外，气体量的增加还由于汽油餾份在深度裂化爐中分解成为气体的緣故。当汽油終餾点为 165°C 时，輕循环油并没有积聚起来；由此可见，含在輕油中的重汽油被裂化成为輕汽油及气体。这就証实了上面的后一种解釋。

按照双爐裂化流程进行操作，就可使深度裂化爐的蒸汽將补充热量引入系統中，从而提高了反应塔中的温度，增大其工作效率。

但是按双爐裂化的流程进行操作，仅在加工比重为 0.980—0.985 的輕渣油时方为可能。当加工重質渣油时，循环油的量就显著的減少，这时就不得不將深度裂化爐停下来。

因此，双爐裂化流程就不是普遍地适用于任何品質的渣油的裂化。

所以，就对單爐裂化的流程进行了試驗(圖 2)。它的不同点在于，全部原料在換热設備中加热以后，送至低压蒸發塔的中間罐。部份原料与輕循环油的混合物，从 K-4 用泵送至塔 K-3 的下部，而另一部份原料用热油泵自中間罐抽出，送經深度裂化爐后，也进入塔 K-3 的下部。

这个流程試驗了七晝夜。

原料是比重为0.99的渣油。轻度裂化爐出口的产品温度維持在 485°C ，用来加热 渣油的深度裂化 爐的出口 温度是 $400\text{--}420^{\circ}\text{C}$ 。

按这个流程进行操作，裝置的平均处理量为1970吨/晝夜；而在个别的日子竟达到2100—2200吨/晝夜。由于按單爐裂化的流程操作时裝置有高度的处理能力，裂化殘油的取出就發生了困难。泵的能力不够，蒸馏塔 K-4 負荷过大而破坏了裝置的全部操作。所以这个流程的試驗应認为是初步的及在不正常的裝置操作条件下所进行的。在这些条件下，汽油产率平均为6.7%，在个别情况下达到8%。气体产率为2%。

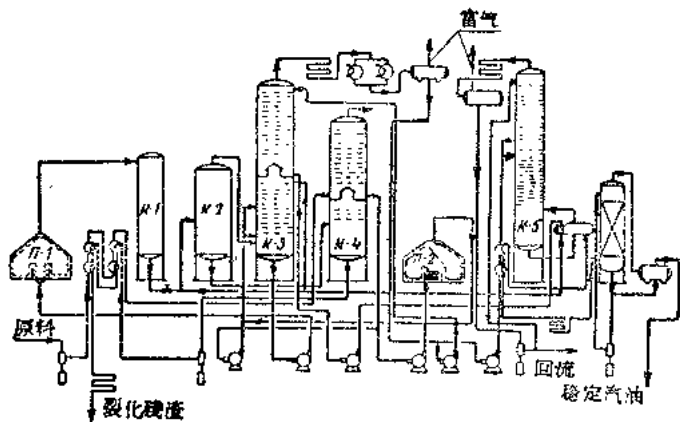


圖 2 單爐熱裂化流程 原料在小爐子內加熱

單爐裂化时，循环系数为0.50，爐子进料中膠質含量(硫酸法)为69%。汽油辛烷值为67.2。

既然該流程的試驗不是在裝置正常操作的条件下进行

的，則所得到的数据应認為是初步的并且是較低的。为了在正常的条件下进行这种流程的試驗，必須加添一台抽出裂化殘油的泵。

單爐裂化流程的优点是可以加工任何品質的渣油并具有高度的处理能力。

在气态稀釋剂的存在下进行渣油輕度裂化是合理的。穩定塔頂产物或送入爐膛燃燒的液化气可以作为这种稀釋剂。按这种方案操作，可以提高裂化温度，同时可減少油品在爐管中的停留時間。此时，油品將以更高的温度进入反应塔，而裂化深度也会增加。既然在高温的条件下，縮合产品的产率减小，所以可望得到符合100号鍋爐燃料規格的裂化殘油。

結 論

1. 指出將比重为0.985的輕渣油輕度热裂化（在标准的双爐裝置中进行）以制取合格的100号鍋爐燃料及产率达13%的裂化汽油的实际可能性。

2. 当渣油輕度裂化时，未發現設備有严重結焦的征象。这就有可能推荐双爐裂化方案来裂化輕渣油。

3. 对于重渣油的輕度裂化应推荐單爐裂化方案，用深度裂化爐来加热原料。这个方案可有較大的处理能力。單爐方案需要另外的試驗以选择最适宜的操作条件。

4. 对气体烴存在下的渣油裂化，必須进行研究和試驗。

（本文譯自“Нефтяное хозяйство”1956年1月号）

周佩正 譯

論石油殘油破坏加氫过程中芳香烴 的加氫深度

Я. П. 卡卓巴什維利等著

从 1951 年起，苏联科学院石油研究所就研究了石油殘油及石油餾份在 30 气压下的破坏加氫法。在討論所获結果过程中不只一次的提出意見。在这样低的压力下，由于热力学的限制，芳香烴的破坏加氫就不能像在 300 气压或更大气压下那样徹底[1]。

本文所要討論的問題是在不同温度及不同氫压下芳香烴变成环烷烴在热力学上可能的轉化率，以及比較 30 及 300 气压下石油殘油破坏加氫过程中芳香烴的加氫深度。

許多研究家都研究过芳香烴加氫反应的热力学平衡。

1933 年 A. B. 弗洛斯特 [2] 發表了苯及甲苯加氫时环己烷及甲基环己烷平衡产率的数据。这些計算是根据相当反应的实验研究而进行的 [3、4]。1946 年曾發表按光譜数据計算的苯加氫反应平衡常数的計算結果 [5]。

A. A. 符維欽斯基及其同事們曾用实验法测定了乙基苯、正丙基苯 [4]、異丙基苯 [6]、1,2,4-三甲基苯 [7] 加氫反应的平衡常数的数值。

1949 年曾發表过 B. B. 柯罗波夫和 A. B. 弗洛斯特所著“有机化合物自由能”的作品 [8]。Я. П. 卡卓巴什維利、H. C. 庫尔柯娃和 H. B. 西多罗娃根据这个作品中所列举的自由能数据計算了苯、甲苯、正丙基苯、正戊基苯及隣二甲苯在不同温度下加氫反应的平衡常数数值。在不同的温度

和不同的压力下氮与加氮原料之間不同的分子比例，进行了加氮物平衡产率的計算。这里所研究的压力对加氮深度的影响比以前所發表的材料更为詳細。計算的結果見圖1—3。

曾經确定，当其他条件相同时，加氮深度隨單环芳香烃的側鏈長度及分子量的增加而減小。但在破坏加氮温度下甲基取代苯实际上是不分解的，而乙基苯略微分解些。較長側鏈的取代苯較容易在側鏈处分解[9]。

因此，芳香烃在30气压下进行加氮，从理論上来看有可能取得加氮芳香烃，而这个加氮芳香烃的数量完全能滿足降低發动机燃料中芳香烃含量的要求。为了芳香烃深度的加氮及降低它在發动机燃料中的含量，在反应系統中可不采用提高压力的方法[1]，而采用高活性催化剂，以加速热力学条件所决定的平衡組成的速度。把苯及其同系物的加氮反应的热力学平衡計算結果，以及芳香烃在不同条件下加氮的實驗研究結果联系起来是很有意义的。表1为芳香烃在低温及高温加氮下的實驗条件和結果。从表1可看出，在常压流动系統中苯低温加氮进行得很深(氮化物的收率100%)。在高压釜中，氮化物的收率一般說来是很低的。

在苯及甲苯高温加氮的高压釜實驗中，虽然使用高压(工作压力为200气压)，但氮化物的收率比平衡收率低得多。例如，在温度为400—450°C，初氮压为80—100气压及實驗时间为1—2小时的条件下，加氮深度不超过10%；虽然在这样的条件下平衡还是完全趋向于生成氮化物的方面。長時間的實驗或高温(480°C)下的實驗例外。應該补充一点，即在所有这些實驗中都使用最活潑的高温催化剂，如硫化鉍、硫化錳、氧化鉍。当用連續式装置操作时，以0.1—

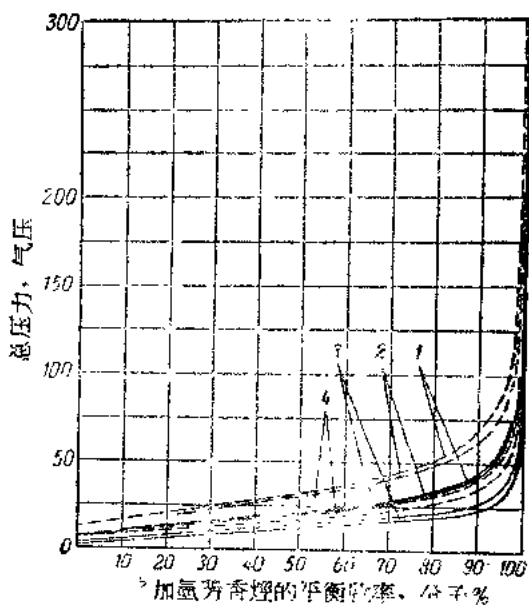


圖 1 压力和侧逆长度对加氮芳香烃平衡收率的影响(氮的比例 $m=20$; 反应为 $C_nH_{2n-6} + n \cdot H_2N \cdot C_{10}H_{20} + (m+3)H_2$);

— 377°C

· · · 397°C

1—正氨基苯; 2—正丙氨基苯; 3—甲苯; 4—苯。

0.15 升升⁻¹小时⁻¹的低空间速度, 在同一温度、压力及同一催化剂的条件下, 加氮深度大大增加(接近90%)。

很显然, 这种原因是由于在高压釜中加氮时催化剂被加氮物的蒸汽及氮之间的不充分接触, 而使加氮过程的速度变小。在连续式装置操作情况下改善了接触, 而使加氮深度大为增加。但是为了使加氮过程顺利进行, 空间速度不宜太大。

苯是缩合芳香烃的代表物, 在空间速度约为 1.0 时 (即大大加快) 90% 的苯可以加氮。

表 1
芳 香 羧 的 加 氫 (文 獻 數 據)

反 应	催 化 剂		設 备	試 驗 条 件			羧化物 产率 % 任卡	活 化 能 任卡	文 献 来 源
	组 成	重 量 % (对 原 料)		温 度 °C	压 力 压 强	时 间 分 鐘			
苯→环己烷	吸附于活性炭上4% Ni	—	連續式裝置	—	1	—	100	—	[10]
苯→环己烷	鉑黑	—	連續式裝置	176	1	—	100	—	[11]
苯→环己烷	鉑黑	—	連續式裝置	100—110 175—180	1	—	100	—	[11]
苯→环己烷	Ni在Al ₂ O ₃ 上	5	轉動高压釜	140	—	5	3.5	—	[12]
苯→环己烷	Ni在Al ₂ O ₃ 上	5	轉動高压釜	80	—	30	1.5	—	[12]
苯→环己烷	Ni在Al ₂ O ₃ 上	5	轉動高压釜	140	—	5	1.9	—	[12]
苯→环己烷	NiO	10	高压釜	260	—	1440	100	—	[13]
苯→环己烷	5% MoS ₂ 吸附于高嶺土上	—	連續式裝置	450	—	—	90	—	[14]
苯→环己烷	WS ₂	—	連續式裝置	322	—	—	99	—	[15]
苯→十氢萘	WS ₂	—	連續式裝置	366	—	—	90	—	[15]
苯→十氢萘	MoS ₂	—	連續式裝置	420	—	—	0.4	—	[16]
苯→环己烷	MoS ₂	—	高压釜	480	100	197	29.4	—	—
苯→环己烷	MoS ₂	5	轉動高压釜	450	50	50	6.7	—	—

低 温 加 氢

高 温 加 氢

苯→环己烷	MoS_2	5	420	50	—	60	—	4.1	—
苯→环己烷	MoS_2 吸附于 Al_2O_3	10	420	80	—	180	—	10.07	—
苯→环己烷	MgS_2 吸附于 Al_2O_3	30	420	80	—	120	—	8.53	19500
苯→环己烷	Al_2O_3 吸附于 Al_2O_3	30	410	50	—	120	—	6.80	—
苯→环己烷	MoS_2	15	260	100	—	50	—	2.12	10000
苯→环己烷	WSe_2	15	240	110	—	50	—	0.96	—
苯→环己烷	WS_2	44	420	50	—	40	—	5.0	27500
苯→环己烷	WS_2	24	430	20	—	40	—	5.1	—
苯→环己烷	无催化剂	—	350	35	—	120	—	0	13
苯→环己烷	无催化剂	—	150	100	—	120	—	0	15
苯→环己烷	无催化剂	—	100	65	—	180	—	0	15
苯→环己烷	无催化剂	—	200	53	—	120	—	0	13
苯→环己烷	无催化剂	—	100	100	—	211	—	30.5	1151
甲苯→甲苯环己烷	MoS_2	5.5	330	50	—	90	—	9.54	24500
甲苯→甲苯环己烷	Al_2O_3 吸附于 MoS_2	45	330	80	—	30	—	5.04	—
甲苯→甲苯环己烷	MoS_2 吸附于 Al_2O_3	50	330	80	—	15	—	6.07	21190
甲苯→甲苯环己烷	WS_2	15	430	80	—	15	—	3.88	—
苯→四氢苯	MoS_2	5	420	80	—	30	—	65.0	—

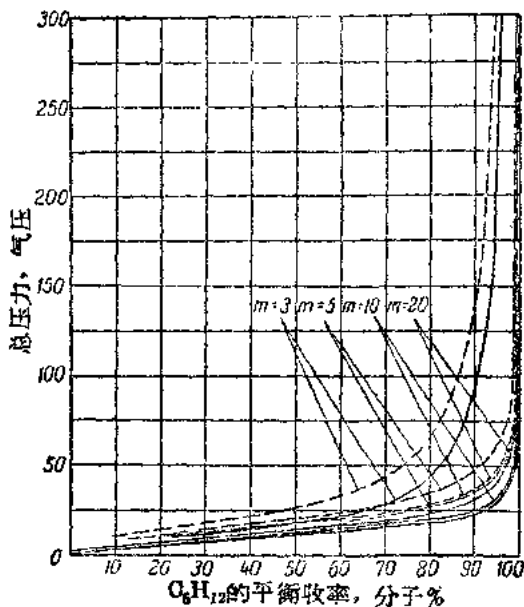
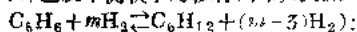


圖 2 压力对环己烷平衡收率的影响(不同的氢分子比, 反应为



——377°C

.....397°C

在所研究的单体芳香烃高温加氢的例子中, 加氢反应时不改变分子的結構。改变加氢条件, 可得異構化产物及生成初級氫化物破坏加氢的产物。

为了解释石油殘油破坏加氢时芳香烃的加氢深度問題, 研究縮合芳香烃的轉化是很有意义的。苏联东部原油的重油中含有大量的縮合芳香烃。例如, 在羅馬斯金重油中含縮合环狀烃約为 70%。

由于文献上几乎没有发表过这些烃类加氢反应的热力学