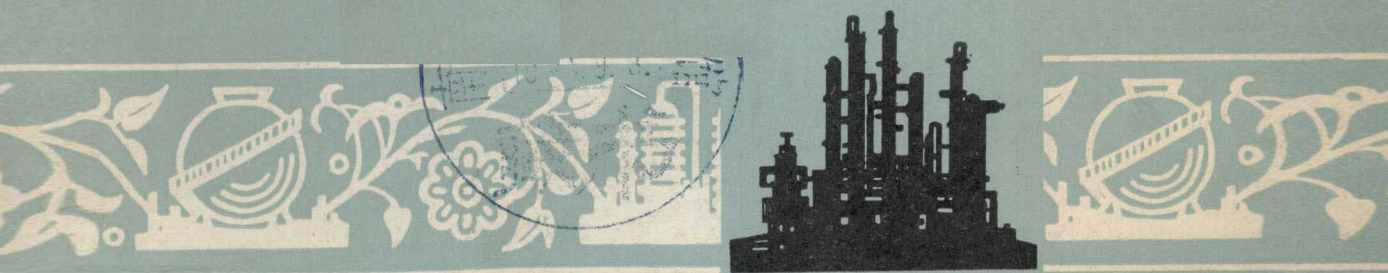


石油化工中等专业学校统编教材

石油炼制工艺学

(上册)

朱耘青 主编



中国石化出版社

石油化工中等专业学校统编教材

石油炼制工艺学

(上册)

朱耘青 主编

苏工业学院图书馆
藏书章

中国石化出版社

馆藏

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书是根据中国石化总公司普通中专“石油加工”专业指导组88年会议所制订的“石油炼制工艺学教材编写大纲”而编写的。

本书分为上、下两册，从石油及其产品的性质出发，阐述石油的各种加工方法、基本原理、生产过程及典型设备、基本工艺计算方法以及某些科学实验与生产经验的总结，并介绍了部分科研与生产上的最新技术。

全书共分为四篇，十六章。第一篇，石油及其产品性质；第二篇，原油评价和初馏工艺；第三篇，石油燃料的生产；第四篇，润滑油生产。使用时，除重点篇章必须确保一定的学时数外，其余篇章可根据各校教学实际情况酌情增减。

本书为石油化工中等专业学校及职工中专石油炼制专业统编教材，也可供从事炼油生产的技术人员参考。

参加本书编写工作的同志有：广东石油学校的李学东（第一、六章）、李玉（第四章）、陈兴来（第三、五、九、十章）、何树华（第七章）、广东石油化工专科学校的朱耘青（主编及第二、十一、十二、十三、十四、十五、十六章）以及兰州石油学校的裴建民（第八章）等同志。由广东石油化工专科学校张锡鹏同志审阅。

石油化工中等专业学校统编教材

石油炼制工艺学

（上册）

朱耘青 主编

中国石化出版社出版

（北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码：100029）

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 11³/₄印张；插页2 90千字印1—5000

1992年5月北京第1版 1992年5月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-214-9/TE·038 定价：2.95元

目 录

第一篇 石油及其产品性质

第一章 石油及油品的组成和性质	1
第一节 石油的一般性质及化学组成	1
一、石油的外观性质和元素组成	1
二、石油和石油馏分	2
三、石油的族组成	2
四、石油中的微量元素	8
第二节 石油及油品的物理性质	10
一、蒸气压	10
二、临界性质和压缩因数	13
三、馏分组成与平均沸点	20
四、密度和相对密度	24
五、特性因数	33
六、平均分子量	37
七、粘度和粘温特性	40
八、低温流动性	57
九、燃烧性能	58
十、热性质	61
十一、其它物理性质	71
第二章 石油产品分类及石油燃料的使用要求	75
第一节 石油产品的分类	75
一、燃料油	75
二、润滑油	76
三、润滑脂	76
四、蜡、沥青、焦	76
五、石油化工产品	76
第二节 石油燃料的使用要求	76
一、汽油	77
二、柴油	86
三、喷气燃料	91
四、灯用煤油	97
五、燃料油(重质油)	98

第二篇 原油评价和初馏工艺

第三章 原油的分类与评价	100
第一节 原油的分类	100
一、工业分类	100
二、化学分类	101
第二节 原油评价	102
一、原油的一般性质分析	103
二、原油实沸点蒸馏	103
三、原油的平衡蒸发	104
四、原油的实沸点蒸馏曲线、性质曲线及产率曲线	105
五、原油直馏产品切割方案确定	110
第三节 我国几种主要原油性质及加工方向	110
一、大庆原油的性质及加工方向	110
二、胜利原油的性质及加工方向	114
三、大港原油的性质及加工方向	114
四、海上原油的性质及加工方向	115
第四章 原油蒸馏	116
第一节 原油的预处理	116
一、原油含盐含水的危害性	116
二、电-化学脱盐脱水原理	117
三、电-化学脱盐脱水工艺	118
四、电脱盐脱水罐的结构	119
第二节 原油蒸馏与精馏原理	119
一、精馏原理	120
二、水蒸气蒸馏与减压蒸馏	123
第三节 蒸馏塔内气液负荷分布规律	124
一、塔顶气、液负荷	124
二、气化段气、液负荷	125
三、最低侧线抽出板下方的气、液负荷	125
四、经过侧线抽出板时的气、液负荷	126
五、塔顶第一、二层塔板之间的气、液负荷	127
第四节 常减压蒸馏的生产过程	129
一、原油蒸馏流程	129
二、产生真空的方法与设备	133
三、干式减压蒸馏	136
四、蒸馏设备的防腐蚀	137
五、减压塔的总体结构	139
第五节 蒸馏塔工艺计算	140
一、恩氏蒸馏、实沸点蒸馏、平衡气化曲线的比较与换算	140

二、蒸馏塔的物料平衡与热平衡	157
三、蒸馏塔主要操作条件的确定	160
四、蒸馏塔工艺计算实例	164
第六节 常减压蒸馏操作	174
一、主要操作参数	174
二、主要操作因素分析	176
第七节 蒸馏装置能耗及节能技术	178
一、炼厂能量平衡及能流图	179
二、能耗的计算	180
三、原油蒸馏装置的节能途径	181

第一篇 石油及其产品性质

第一章 石油及油品的组成和性质

第一节 石油的一般性质及化学组成

一、石油的外观性质和元素组成

石油主要是由碳氢化合物组成的复杂混合物。外观是一种流动和半流动的粘稠液体，颜色大部分是暗色的(从褐色至深黑色)。相对密度一般都小于1，大约在0.65~1.016之间。石油有特殊的气味，这是由于含有一些有臭味的硫化合物的缘故。石油组成相当复杂，其中含有分子量很小的气体烷烃，也含有分子量为1500~2000的烃类。石油的性质因产地不同而异，加工后的产品品种、产率、性质等也不尽相同。

石油外观性质的差异是其化学组成不同的一种反映。对石油化学组成的研究，首先是从分析其元素组成入手。表1-1是某些石油的元素组成。

表 1-1 某些石油的元素组成(质量%)

石油产地	C	H	S	N	O
大庆混合原油	85.74	13.31	0.11	0.15	0.12
大港混合原油	85.67	13.40	0.12	0.23	—
胜利原油	86.26	12.20	0.80	0.41	—
克拉玛依原油	86.1	13.3	0.04	0.25	0.28
孤岛原油	84.24	11.74	2.20	0.47	—
苏联杜依玛兹原油	83.9	12.3	2.67	0.33	0.74
墨西哥原油	84.2	11.4	3.6	—	0.80
美国宾夕法尼亚原油	84.9	13.7	0.5	—	0.90
伊朗原油	85.4	12.8	1.06	—	0.74

由表1-1看出，组成石油的元素主要是碳、氢、硫、氮、氧。其中碳的含量占83~87%，氢含量占11~14%，两者合计达96~99%，其余的硫、氮、氧及微量元素总共不过占1~4%。但有的石油含硫量很高，如墨西哥石油仅硫元素含量就高达3.6~5.3%。大多数石油含氮量很少，约千分之几到万分之几，但也有个别石油如阿尔及利亚石油及美国加利福尼亚石油含氮量可达1.4~2.2%左右。除上述五种主要元素外，在石油中还发现有氯、碘、磷、砷、硅、钾、钠、钙、镁、铜、铁、锌、钒、镍、铅等微量非金属和金属元素。虽然这些元素含量极微，但对石油加工过程影响很大。

上述各种元素并非以单质出现，而是以碳氢化合物的衍生物形态存在于石油中。

二、石油和石油馏分

在研究石油化学组成之前，首先要了解有关石油馏分的一些基本概念。

在炼厂里，石油加工的第一步是原油的分馏（通常称为原油的常减压蒸馏）。石油是一个多组分的复杂混合物，每个组分有其各自不同的沸点。分馏就是按照各组分沸点的差别，使混合物得以分离的方法。在炼厂中通常将石油按照沸点不同“切割”成几个“馏分”，例如分成 $<200^{\circ}\text{C}$ 的汽油馏分、 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的煤柴油馏分、 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 左右的润滑油馏分等等。“馏分”还是一个混合物，只不过包含的组分数目比原油少了。从原油直接分馏得到的馏分，称为直馏馏分，或称为直馏产品。但必须指出，馏分并不就是石油产品，石油产品要符合油品规格的要求。因此还必须对馏分进一步地进行加工，才能得到合格的产品。同一沸点范围的馏分也可以因加工目的不同而加工成不同产品。例如航空煤油（ $150\sim 280^{\circ}\text{C}$ ）、灯用煤油（ $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ）以及轻柴油（ $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ ）都包含着一段 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的共同馏分范围。减压塔馏出的馏分既可加工成润滑油产品，也可作为催化裂化或加氢裂化的原料油。

加工石油时，一般是先将其分成馏分，然后再加工成各种产品。因此研究石油的化学组成时，一般是以石油馏分作为研究对象的，且在研究中，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以及随馏分变化时的分布情况，从而掌握它们的分布规律，为石油炼制提供依据。

三、石油的族组成

石油是多种有机化合物的混合物，它包括由碳和氢两种元素组成的烃类和碳、氢与其它元素组成的非烃类。烃类和非烃类存在于石油的各个馏分中，但因石油的产地不同，其相对含量的差别很大。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。

1. 石油的烃类组成

(1) 石油中烃类的类型及性质 现已确定石油中的烃类主要是烷烃、环烷烃和芳烃。原油中一般不含烯烃和炔烃。

烷烃 烷烃是石油的主要组分之一，其含量与石油的类型有关，可高达 $50\sim 70\%$ 或低至 $10\sim 15\%$ 以下。石油中的烷烃包括正构烷烃与异构烷烃，它们存在于石油的全部沸点范围内。一般情况下，随着沸点的升高，其含量逐渐降低。在异构烷烃中，以带有两个或三个甲基的衍生物含量最多。

在常温常压下， $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的烷烃是气态， $\text{C}_5\sim\text{C}_{15}$ 的烷烃是液态，而大于 C_{16} 的正构烷烃则是固态。

人们把含有大量甲烷和少量乙烷、丙烷的天然气称为干气或贫气。除含有较多的甲烷、乙烷外，还含有少量易挥发的液态烃蒸汽（戊烷、己烷、辛烷等）的天然气称为湿气或富气。通常以天然气中丁烷以上的液态烃（称为气体汽油）的含量大小来区分干气和湿气。若在天然气中含有低于 $100\text{g}/\text{m}^3$ 的气体汽油时，称为干气。在湿气中，一般含有 $100\text{g}/\text{m}^3$ 以上的气体汽油，有些甚至达到 $700\sim 800\text{g}/\text{m}^3$ 。 $\text{C}_5\sim\text{C}_{16}$ 的烷烃主要存在于汽油及煤油中，小分子的烷烃沸点低、容易挥发，对油品的性质影响很大。 C_{16} 以上的正构烷烃以及某些分子量很大的异构烷烃、环烷烃和芳烃，一般多以溶解状态存在于石油中，当温度降低时，即以固态结晶析出，称为蜡。蜡又分为石蜡和地蜡，石蜡主要由正构烷烃组成；地蜡主要由环烷烃组成，正、异构烷烃的含量都不高。石蜡通常从柴油和轻质润滑油馏分中分离出来，地蜡

一般从重质润滑油和石油减压渣油中分离出来。蜡的含量多少，对油品的凝固点高低有很大的影响。大庆原油含蜡量高达25%以上，为世界上罕见的高含蜡原油。

在一般条件下，烷烃的化学性质较为安定，但在加热或催化剂以及光化学作用下，会发生氧化、卤化、硝化、热分解以及催化脱氢、异构化和烷基化等反应。

环烷烃 环烷烃是环状的饱和烃，也是石油的主要组分之一，它在石油中的含量仅次于烷烃。在石油中主要是含五元环和六元环的环烷烃及其同系物，其中六元环烷烃比五元环烷烃多，在高沸点的石油馏分中，还含有双环和多环的环烷烃。

环烷烃在石油馏分中含量不同，随着沸点的升高而增多，但在较重的石油馏分中则因芳烃含量增加而有所减少。单环环烷烃主要存在于汽油馏分中，只有重汽油中出现少量的双环环烷烃；煤、柴油馏分中除含有单环环烷烃外，还有双环及三环环烷烃；在高沸点馏分中还包括三环以上的环烷烃。

环烷烃的化学性质和烷烃相似，但活泼些。在一定条件下同样可以发生氧化、卤化、硝化、热分解等反应，但更重要的是环烷烃在一定的条件下能脱氢生成芳烃，因此是制取芳烃的重要原料。

芳烃 芳烃是指含有苯环结构的烃类，也是石油的主要组分之一。在石油中除含有单环芳烃外，还含有双环和多环芳烃。有些多环芳烃具有荧光，这是有些石油能发出荧光的原因。芳烃带有不同碳数的侧链，侧链可以是烷基，也可是环烷基。

芳烃在石油馏分中的含量，随着沸点的升高而增多。汽油馏分中主要含有单环芳烃，煤油与柴油以及减压馏分中都含有单环芳烃，只是随着沸点升高，而侧链增长或侧链数目增多。双环与三环芳烃存在于煤油、柴油及更高沸点馏分中，更多环芳烃主要存在于减压渣油中，但其中多数含有不同量的O、N、S等杂原子，属非烃类。

苯及其同系物与浓硫酸作用生成苯磺酸，这一方法既可从石油中分离芳烃，也可用于油品的精制或石油馏分的族组成分析。芳烃与硝酸作用时，根据条件的不同，可以依次进行一个或数个氢原子的取代反应，形成芳烃的硝基衍生物，这是重要的有机中间产物。在三氯化铝、磷酸等催化剂的作用下，芳烃和烯烃可进行烷基化反应，这既是制取高辛烷值汽油组分的重要方法，又是生产石油化工原料（如烷基苯）的重要手段。芳烃被氧化生成醛和酸，进一步反应则可生成胶状物质。芳烃在镍等催化剂作用下，可进行加氢。

烯烃 石油中一般不含烯烃，烯烃主要存在于石油的二次加工的产品中。

烯烃按其双键数目及结构，可分为单烯烃、双烯烃和环烯烃。在常温常压下，单烯 $C_2 \sim C_4$ 是气体， $C_5 \sim C_{18}$ 是液体， C_{19} 以上是固体。

烯烃分子中有双键，因此烯烃的化学性质很活泼。烯烃可与多种物质发生反应，在一定条件下可进行加氢转化生成烷烃；小分子的烯烃可叠合成为大分子的烯烃。在空气中烯烃易氧化成酸性物质或胶质，特别是二烯烃更易氧化，因此烯烃含量多的油品安定性差，易变质。烯烃的叠合反应是生产合成润滑油的重要反应。烯烃与芳烃和烯烃与烷烃的烃化反应是生产高辛烷值组分的重要方法。烯烃还是重要的石油化工原料。

(2) 石油馏分中烃类的族组成

石油汽油馏分的烃类组成 在直馏汽油馏分中，烷烃和环烷烃占绝大部分，而芳烃含量一般不超过20%。就其分布规律来看，随着沸点的增高，芳烃的含量逐渐增加。芳烃含量的这种分布规律，对绝大多数原油的汽油馏分都具有普遍意义。表1-2是我国几种石油汽油馏分的烃类组成数据。

表 1-2 我国几种石油汽油馏分的烃类组成

沸点范围 ℃	大 庆			胜 利			大 港			孤 岛 ^①		
	烷烃 %(质)	环烷烃 %(质)	芳烃 %(质)	烷烃 %(质)	环烷烃 %(质)	芳烃 %(质)	烷烃 %(质)	环烷烃 %(质)	芳烃 %(质)	烷烃 %(质)	环烷烃 %(质)	芳烃 %(质)
60~95	56.8	41.1	2.1	52.9	44.6	2.5	51.5	42.3	6.2	47.5	51.4	1.1
95~122	56.2	39.0	4.8	45.9	49.8	4.3	42.2	47.6	10.2	36.3	59.6	4.1
122~150	60.5	32.6	6.9	44.8	43.6	11.6	44.8	36.7	18.5	27.2	64.1	8.7
150~200	65.0	25.3	9.7	52.0	35.5	12.5	44.9	34.6	20.5	13.3	72.4	14.3

①孤岛汽油第一个馏分的沸点范围为初馏点~95℃。

在<200℃的汽油馏分中，烷烃含量较高的是C₅~C₁₁的正构烷烃及分支较少的异构烷烃（如一甲基、二甲基的异构烷烃），至于分支较多的异构烷烃含量很少。汽油馏分中的环烷烃主要是六元环（环己烷系）和五元环（环戊烷系）的单环环烷烃（汽油馏分已出现少量双环环烷烃），其它类型的环烷烃含量很少。汽油馏分中芳烃含量一般都较少，且以单环芳烃（苯系）为主。在苯的同系物中，苯的含量都不高，而甲苯和二甲苯的量一般比苯多。

石油中间馏分（煤、柴油馏分）的烃类组成 石油中间馏分的烃类中，除了含有烷烃、单环环烷烃和单环芳烃外，还含有双环及三环的环烷烃及双环芳烃，并存在着环烷-芳烃的混合烃。

中间馏分中所含的烷烃、单环环烷烃及单环芳烃与汽油馏分中这类烃的结构相似。其烷烃包括C₁₁~C₂₀的正构及异构烃，单环环烷烃主要是长侧链或更多侧链的环己烷及环戊烷型的衍生物，单环芳烃是苯的同系物（除烷基苯外，还包括环烷基苯型）。与汽油馏分所不同点就在于烷烃的碳原子数增多，环烷和芳烃的侧链数目增多或链增长。

随着沸点的增加，在中间馏分中出现了三环烃类，且芳烃的环数及侧链上碳原子数在逐渐增加，这规律具有普遍意义。表1-3是我国原油中间馏分烃类组成数据。

从表中数据看出，大庆油350℃以前馏分重芳烃（三环以上）含量极少，而孤岛300~350℃馏分的重芳烃含量已相当可观（13.2%），孤岛油的特点是中、重芳烃和非烃含量都较高。

表 1-3 中间馏分油族组成分析(色谱法)

原 油	沸点范围 ℃	族 组 成, %(重)				
		烷烃+环烷	轻芳烃	中芳烃	重芳烃	非 烃
孤 岛	180~300	71.21	—	28.44	—	0.35
孤 岛	300~350	57.69	11.28	14.48	13.21	3.25
胜 利	328~373	71.66	10.89	7.34	8.49	1.61
大 庆	210~220	93.5	5.4	1.1	—	—
大 庆	290~300	84.8	9.9	5.3	—	—
大 庆	340~350	87.6	6.0	6.2	—	—

高沸点馏分的烃类组成 石油高沸点馏分烃类的类型和中间馏分相似，只是在烃分子中碳原子数更多，环数更多，结构也更为复杂。

高沸点馏分(350~500℃)的烷烃主要是从C₂₀~C₃₆左右的正、异构烷烃;其环烷烃包括从单环直到六环甚至高于六环的带有环戊烷环或环己烷环的环烷烃,其结构主要是以稠合类型为主。石油高沸馏分的芳烃,除了单、双、三环芳烃外,还含有四环以上的芳烃。此外还有稠合的环烷-芳香混合烃。表1-4是我国几种原油高沸点馏分族组成及结构族组成数据。

由表中数据看出,在上述原油高沸点馏分的各族烃中,虽经脱蜡后其饱和和烃含量仍然很高,一般占各脱蜡油馏分的一半以上,其中大庆高沸点馏分饱和烃的含量最高。且在这三种原油重馏分中,随着馏分沸点升高,芳烃和环烷烃的环数都在增加,而烷基侧链上碳原子所占的比例则随沸点升高而降低。

表 1-4 高沸点宽馏分脱蜡油(-30℃脱蜡)的烃类族组成

原油名称	沸点范围 ℃	烃类族组成,%(质,占脱蜡油)				结 构 族 组 成					
		饱和烃	轻芳烃	中芳烃	重芳烃 及胶质	C _P %	C _N %	C _A %	R _N	R _A	R _T
大庆原油	350~400	76.8	6.5	8.1	8.6	62.5	23.8	13.7	1.21	0.51	1.72
	400~450	75.6	6.4	9.8	8.3	63.0	23.8	13.2	1.78	0.67	2.45
	450~500	66.2	17.5	7.9	8.6	60.5	25.0	14.5	2.10	0.92	3.02
胜利原油	355~399	58.1	18.1	11.8	12.0	66	21.8	12.2	1.0	0.5	1.5
	399~450	59.4	18.1	11.0	11.5	64	25.0	11.0	1.7	0.5	2.2
	450~500	55.3	15.6	15.2	14.5	60	27.5	12.5	2.3	0.7	3.0
大港原油	350~400	63.1	12.6	8.3	16.0	62	23.4	14.6	1.09	0.48	1.57
	400~450	66.0	10.6	7.7	15.7	60	28	12.0	1.92	0.48	2.40
	450~500	60.5	12.9	8.0	18.6	57.9	27.7	14.4	2.08	0.67	2.75

2. 石油中的非烃化合物

石油中含有相当数量的非烃化合物,尤其在重馏分中含量更高。非烃化合物的存在对石油的加工工艺及石油产品的使用性能都具有很大的影响。

石油中的非烃化合物主要包括含氧、含氮、含硫化合物以及胶状、沥青状物质。其中氧、氮、硫等元素一般只占1~5%,而形成的化合物种类很多。

(1) 含氧化合物 石油中的含氧量一般都很少,约在千分之几的范围内,也有个别石油含氧量较高,可达2~3%。石油中的含氧量随着馏分沸点的增高而增加,大部分氧集中在胶状物质中,约占总含氧量的80%(重),其余分布于各馏分中。

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、酚类等,总称为石油酸。中性氧化物有醛、酮、酯、醚等,它们在石油中含量极少。

在石油酸中,以环烷酸为最重要,它约占石油酸的90%左右。环烷酸是环烷直链羧酸。低分子环烷酸通常为环戊烷的衍生物。当有水蒸气存在时,低分子的环烷酸能挥发。环烷酸在石油中的含量因石油产地不同而异,一般在1%以下。

环烷酸在石油馏分中的分布规律很特殊,在中间馏分中(馏程为250~350℃)环烷酸含量最高,而在低沸馏分以及高沸重馏分中环烷酸含量都比较低。

环烷酸是一种难挥发的无色油状液体,有特殊的臭味,相对密度为0.93~1.02,难溶于水,易溶于石油,也能溶于硫酸中,与碱作用生成水溶性盐。因此,生成的低分子环烷酸钠可在原油电脱盐过程中除去。环烷酸和醇类在一般条件下很容易酯化生成酯。含有环烷酸的

石油易乳化，不利于石油加工。它具有腐蚀性，对铅、锌等有色金属的腐蚀作用很大，但对铁、铝等几乎不腐蚀。腐蚀产物会带入催化裂化原料油中造成污染。因此，原油中存在的羧酸是造成腐蚀及形成羧酸盐污染催化裂化进料的根源。石油中的环烷酸一般可用碱洗的方法除去。环烷酸是有用的化工产品。煤油、柴油馏分的碱洗废液中含有较多的环烷酸钠，将它分离出来，可作为肥皂（硬脂酸钠）的代用品，称为环烷酸皂，它还可用作杀虫剂。将碱洗废液中的环烷酸钠用硫酸酸化后，则分出粗环烷酸，它具有很强的杀菌力，可用作铁道枕木等的防腐剂。

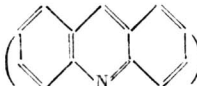
除环烷酸外，石油直馏馏分中的酸性氧化物还有脂肪酸和酚类（苯酚、萘酚及其同系物），它们的含量都很少，一般不超过酸性氧化物总量的10%。石油二次加工产品中（如催化裂化和焦化的汽油、柴油）的氧化物则以酚类为主，其含量较直馏汽油馏分、柴油馏分高得多。酚类有强烈的气味，具有腐蚀性，呈弱酸性，可以和碱反应。炼油厂的污水中通常含有酚，不经处理的含酚污水会造成严重污染。但酚可作为消毒剂，还是生产合成纤维、医药、染料、炸药等的原料。

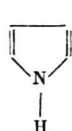
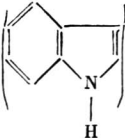
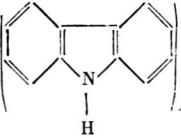
其它中性含氧化合物进一步氧化，最后会生成胶质，影响油品的使用性能。

(2) 含氮化合物 石油中氮化合物含量一般小于0.1%。其中大部分氮也是以胶质沥青质的形态存在于渣油中的。因此，石油含胶质沥青质越多，则含氮量也越高。含氮量也随馏分沸点升高而增多。

石油中的含氮化合物可分为碱性氮化合物和中性氮化合物两种。所谓碱性氮化合物是能与高氯酸（ HClO_4 ）醋酸溶液起反应的氮化合物，不反应的即为中性氮化合物。

碱性氮化合物大都是吡啶（）、喹啉（）、异喹啉（）及氮蒽

（）的同系物。碱性氮化合物易于分离。石油中的氮化物多为碱性氮化合物。

中性氮化合物主要是吡咯（）、咪唑（）和咪唑（）及其同系物。

某些氮化合物在石油产品贮运中，容易受热、光和氧的作用，生成胶质。因此当油品中氮化合物含量多时，油品贮存时间稍长，颜色就会变深，气味变臭。同时碱性氮化合物会使催化裂化催化剂中毒。所以油品中的氮化合物应在精制时除去。

但吡啶、喹啉等是贵重的化工原料，可在油品精制的酸渣中回收。吡啶、喹啉等氮化合物可作医药工业原料和制成石油炼制过程中的缓蚀剂。



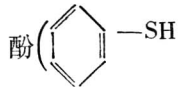
(3) 含硫化合物 硫是石油的经常组成元素之一，由于硫对石油加工影响极大，所以含硫量常作为评价石油的一项重要指标。

硫在石油馏分中的分布一般是随着石油馏分馏程的升高而增加。试验证明，50%以上的硫都在480℃以上的馏分中，也就是汽油、煤油中的硫含量较少，而大部分硫都残留在渣油中。

硫在石油中大部分以有机硫化物的形式存在，极少以元素硫存在。原油中硫化物的组成，因原油产地和性质不同，差别很大。目前，石油中已经鉴定出一百多种硫化物，可分为三大类。

第一类为酸性含硫化物（或称活性硫化物），主要为元素硫（S）、硫化氢（ H_2S ）和硫醇（ RSH ）。在石油中这类硫化物含量不多，大部分是石油加工过程中其它硫化物的分解产物。硫化氢和硫醇在汽油中含量最多，在汽油馏分中已分离出十多种硫醇，但在高沸点馏分中还未发现硫醇的存在。硫化氢和硫醇的气味都很难闻。空气中含硫醇浓度为 $2.2 \times 10^{-12} g/m^3$ 时，人的嗅觉都可以感觉到。硫醇与烯烃可以缩合成胶质，对汽油的安定性有影响。在高温时硫醇能分解生成硫化氢。元素硫和硫化氢也可以互相转变。硫化氢被空气氧化成元素硫，硫与石油烃类作用又可生成硫化氢及其它硫化物（一般在 $200 \sim 250^\circ C$ 以上已能进行这种反应）。元素硫、硫化氢和硫醇对金属都有腐蚀作用，特别是硫化氢对金属腐蚀更显著。在油品精制时，这类硫化物必须除去。

第二类为中性硫化物，主要是硫醚（ RSR' ）和二硫化物（ $RSSR'$ ）。硫醚是石油中含量较多的硫化物之一，它是中性液体，热稳定性较高，与金属无作用。硫醚的含量是随着馏分馏程上升而增加，大量集中在煤油、柴油馏分中。二硫化物在石油馏分中含量较少，而且较多集中在高沸馏分中。二硫化物也不与金属作用，但它的热安定性较差，在 $130 \sim 160^\circ C$ 即可分解成硫醚、硫醇或硫化氢，所以在油品精制时，这类硫化物也应除去。

第三类是对热稳定的硫化物，主要是噻吩（）和四氢噻吩（），此外还有硫苯酚（）。它们的热安定性较高，主要存在于石油的中沸点和高沸点馏分中。噻吩具有芳香气味，在物理和化学性质上与苯系芳烃很接近，例如易溶于浓硫酸中，容易被磺化等。可利用此特性将噻吩从油品中除去。苯硫酚是一个十分活泼的物质，它与共轭烯烃（如戊二烯-1,3）很快生成相应的加成物，同时激发烯烃自动氧化生成大量的胶质。

含硫油品还有一个特点就是随着含硫量的增加，氮和金属的含量一般也相应增加。

含硫化物的存在，给石油加工过程和石油产品的质量带来不少危害。

含硫石油在炼厂加工过程中产生 H_2S 及低分子硫醇等恶臭有毒的气体，污染环境。含硫油品燃烧后生成的 SO_2 及 SO_3 遇水后生成 H_2SO_3 或 H_2SO_4 ，对机器零件造成强烈的腐蚀作用。同时生成的 SO_2 也造成对环境的污染，大气中 SO_2 的浓度 $\geq 0.11 ppm$ 时将对人体有害。为了防正大气污染，就要尽量减少燃料油、燃料气的含硫量。因此需要建立各种脱硫装置，一方面减轻环境污染，另一方面回收硫磺作化工原料。含硫油品加工时，还必须解决酸性污水、废酸、废碱的处理问题。

因此含硫油的加工是炼油生产中的重要课题。

（4）胶状及沥青状物质 在石油中，含有一类深褐色或黑色的粘稠物质，这是一些结构复杂、组成不明的含氮、含氧、含硫以及含一些金属元素的高分子有机化合物，称为胶状、沥青状物质。它们在石油中的含量很可观，我国目前各主要原油中，约含 $30 \sim 40\%$ ，绝大部分是存在于石油的减压渣油中。

按照它们物理性质和化学特征的差别，可将胶状沥青状物质分为三类。

第一类是中性胶质。它是粘稠的液体或半固体状态的胶状物，其颜色从黄色到暗褐色，具有很强的染色能力。0.005%的胶质就可使无色汽油变成淡黄或红色，因而油品中的颜色主要是由于胶质的存在而造成的。它的相对密度稍大于1，分子量一般在600~1000之间，能很好地溶解在石油馏分、苯、三氯甲烷、二硫化碳(CS₂)、石油醚、乙醚中，但不溶于酒精。它溶解在石油产品中形成真溶液。胶质大部分集中在渣油中，低分子胶质也能随烃类分布到石油馏分中去，从煤油馏分起随着沸点上升含量增加，其分子量依次增大，颜色也依次变深，从浅黄、深黄以至深褐色。

第二类是沥青质。沥青质也是中性物质，它是一种暗褐色或黑色的非晶型粉末，性脆，相对密度大于1，分子量约1500~2500。它不溶于汽油、石油醚和乙醇中，但能溶于苯、二硫化碳、三氯甲烷、四氯化碳、芳烃及胶质中。这种溶解并不象胶质那样生成真溶液，而是先吸收溶剂而膨胀，再均匀分散，形成胶体溶液。沥青质在石油中的分散体系，部分是胶体态的，部分是悬浮的。

沥青质的H/C(原子比)一般在1.1~1.4，比胶质低(胶质为1.4~1.7)。它加热不熔融，到300℃以上时就会分解成焦炭状物质和气体。沥青质没有挥发性，石油中的沥青质全部集中在渣油中。

第三类是沥青质酸。沥青质酸在石油中含量很少，外形似胶质，相对密度大于1，能溶于碱、乙醇、三氯甲烷和苯中，但不溶于石油醚和正庚烷。当加热到200℃以上时，沥青质酸会变成酸酐。

中性胶质、沥青质和高分子稠环烃类之间存在着联系。例如，在氧化含有稠环烃类的重石油馏分时，则生成中性胶质，而中性胶质进一步氧化则形成沥青质。

胶质是道路沥青、建筑沥青和防腐沥青等的重要组成部分之一。它的存在提高了石油沥青的延伸性。但在油品中含有胶质，则会使油品在应用时生成炭渣，造成机器零件磨损和堵塞细小输油管道。因此必须在精制过程中除去。

含有大量胶状、沥青状物质的渣油可用来制造石油沥青。沥青是石油加工的主要产品之一。

四、石油中的微量元素

我国石油中微量元素的总含量很少超过0.02~0.03%(重)，但对石油加工影响很大。

石油中的微量元素主要包括非金属(如As、Cl、Si等)、碱金属和碱土金属(如Na、K、Ca、Ba、Mg等)以及重金属(如Ni、V、Fe、Cu、Cr、Mn、Ti等)等三类。它们一般以无机盐或有机盐状态存在，详见表1-5。表1-6列出了我国主要原油部分金属元素及阴离子

表 1-5 石油中无机物和部分有机物一览表

类 别	名 称
盐	水溶性碱金属或碱土金属的氯化物、碳酸盐、硫酸盐和其它卤素盐,小分子有机酸皂类,重金属氯化物(铁、铜)
碱	水溶性氢氧化物
沉淀物	大颗粒不溶于水的惰性无机物
可过滤性固体	不溶于水的碱金属或碳酸盐、硫酸盐,不溶于水的金属氧化物、硫化物、硫酸盐、硅或其它惰性氧化合物
其它物质	无机金属: Ni、Cu、V、Pb、Zn、Cr、Sb、Ti、As等

表 1-6 我国主要原油部分金属元素及阴离子含量

原油 金属含量, mg/L	大庆	胜利	孤岛	管输	辽河	大港羊三木
Na	3.30	81	26	36	14	1.2
Ca	0.36	8.9	34	15	15	38
Mg	0.12	2.6	3.6	1.4	1.1	2.5
Ni	3.70	26	17	9.5	29	25
V	0.07	1.6	2.5	1.5	0.6	0.9
Fe	0.38	13	4.4	6.0	11	7.0
Cu	0.02	0.1	0.1	0.03	0.03	0.2
Zn	0.08	0.7	0.5	0.6	0.4	0.9
As	1.00	—	—	—	—	—
Co	0.06	3.1	1.4	0.3	0.9	3.9
Al	0.28	0.6	0.3	0.8	0.4	1.1
K	0.32	0.6	0.6	0.9	0.4	—
Pb	0.14	0.2	0.7	0.2	0.2	0.1
Cl ⁻	23.6	45	18	46	4.9	—
SO ₄ ²⁻	14.4	3.9	12	3.9	5.3	—
HCO ₃ ⁻	53.4	} 0.6	9.8	0.6	22	—
CO ₃ ²⁻	3.6					

含量。在石油中，一部分金属，如碱金属和碱土金属多以水溶性无机盐的形式存在。这些金属盐主要存在于原油乳化的水相中。在原油脱盐过程中，这些盐类可通过水洗或破乳而除去。另一些金属，如镍、钒、铁、铜等重金属，以油溶性的有机金属化合物形式存在。它们多呈络合物或金属皂类以及胶体悬浮形态存在于原油中。它们在原油电脱盐过程中很难除去，经过蒸馏后，大多数留在减压渣油中。石油中其它微量元素，如砷、汞、铅、铋、铬等多数以有机化合物，少数以无机化合物形式存在。在原油脱盐过程中，常随固体颗粒一起沉降而除去。

微量元素在石油中的分布与氧、氮、硫等元素的分布规律相似，其含量大多数也是随着馏分沸点的升高而增加，且绝大部分金属均富集在大于500℃的渣油中。表1-7是我国一些原油中八种微量元素含量随沸点变化的情况。

表 1-7 我国一些原油及馏分中微量元素的含量

元素含量, mg/L 油样	Fe	Ni	Cu	V	Pb	Mg	Na	As
大庆原油	0.7	3.1	<0.2	0.04	<0.6	0.14	0.6	0.9
初馏点~200℃	<0.4	<0.1	<0.2	<0.01	<0.6	0.03	0.01	0.20
200~350℃	<0.4	<0.1	<0.2	<0.01	<0.6	0.04	0.07	0.50
350~500℃	<0.4	<0.1	<0.2	0.01	<0.6	0.03	0.10	0.70
>500℃	2.4	7.2	<0.2	0.10	2.9	0.25	3.8	1.70
胜利原油	13	26	0.1	1.0	—	—	—	—
200~350℃	0.5	0.05	<0.05	0.03	<0.05	0.30	0.05	0.06
350~500℃	2.5	0.08	0.08	0.03	0.06	0.14	0.40	0.03
>500℃	15	52	0.4	4.1	4.8	3.8	219	0.05

续表

油样	元素含量, mg/L							
	Fe	Ni	Cu	V	Pb	Mg	Na	As
任丘原油	1.8	15	<0.3	0.73	1.9	—	0.4	0.20
200~350℃	0.4	0.05	0.08	0.04	<0.05	0.06	0.05	0.03
350~500℃	0.96	0.08	0.06	0.03	0.3	0.07	0.20	0.02
>500℃	35	57	0.5	1.5	2.0	2.0	5.0	0.04
东濮原油	15	3.0	<0.5	1.8	<0.5	1.0	124	0.02
350~500℃	3.2	0.8	0.4	0.08	0.5	0.5	0.6	0.04
>350℃	27	8.8	0.6	3.2	2.4	1.9	232	0.03
>500℃	46	13	0.5	5.7	2.6	2.5	480	0.02
辽河原油	9.3	29	0.3	0.7	<0.5	1.6	16.5	0.04
350~500℃	1.2	0.2	0.1	0.01	—	—	—	—
>350℃	18	35	0.2	0.8	0.2	—	—	—
>500℃	37	65	0.3	2.2	3.8	—	—	—

由表1-6可见,在我国原油微量元素中,以钠、镍含量为最高,其次是铁含量,且随原油相对密度的增加而升高。

石油中的微量元素,主要对催化加工的催化剂构成危害,使催化剂的活性和选择性下降,稳定性变差。为了延长催化剂的使用寿命,必须尽可能降低催化加工原料油中微量元素的含量。

第二节 石油及油品的物理性质

石油及其产品的物理性质,不仅是控制石油加工过程和评定产品质量的重要指标,而且是石油加工工艺装置设计与计算的依据。

石油及其产品的物理性质是组成它的各种烃类和非烃类化合物性质的综合表现。由于油品是各种化合物的复杂混合物,其组成不易直接测定,而且多数物理性质不具有加和性,所以对油品的物理性质常常是采用一些条件性的试验方法,即使用特定的仪器并按照规定实验条件来测定。因此离开了专门的仪器和规定的条件,所测油品的性质数据没有什么意义。

油品的物理性质,除了直接测定的以外,还有一些是根据直接测定的物性数据用半经验、半理论的方法加以关联而得,这类性质的数值可以利用有关的计算公式或图表求得,本章的图表主要引自《石油化工工艺计算图表》(北京石油设计院编,1985年12月),以下简称《图表集》。

一、蒸 气 压

在某一温度下,液体与其液面上的蒸气呈平衡状态时,由蒸气所产生的压力称为该温度下的饱和蒸气压,简称蒸气压。由于油品是各种烃类的复杂混合物,要了解油品的蒸气压就要先了解纯烃的蒸气压。

1. 纯烃的蒸气压

饱和蒸气的压力是随温度的升高而增大,随温度的降低而减小的。一般来说,纯物质的液体饱和蒸气压只是温度的函数,与液体的数量、容器的形状无关。在一定温度下,饱和蒸

气压与物质的种类有关，即不同的物质在相同的温度下，具有不同的饱和蒸气压。事实说明，液体的挥发能力越大，则在相同温度下其饱和蒸气压也越大。所以液体的饱和蒸气压是表示该物质挥发能力的一个属性。纯物质蒸气压与温度之间的关系可用克劳修斯-克拉伯隆公式表示：

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1-1)$$

式中 P ——纯物质在 T K 时的蒸气压，Pa（绝）；

ΔH ——纯物质的气化潜热，J/mol；

R ——气体常数，8.3143 J/mol·K。

上式中，当温度变化范围不大时， ΔH 可视为常数，则 $\ln P \sim \frac{1}{T}$ 呈直线关系，经数学运算得：

$$\log \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1-2)$$

利用式 (1-2) 可将一种物质在某一已知温度时的蒸气压，换算得另一温度下的蒸气压。

在实际应用中一般用考克斯图或其它计算公式来求纯烃的蒸气压，比用上式计算方便和准确。图 1-1 是石油烃类蒸气压图（即考克斯图）。此图反映了烃类沸点-蒸气压-烃类组成间的关系，可以查找各种烃类在某一温度下的蒸气压，或求出不同压力下烃类的沸点。该图查出的纯烃蒸气压数值，误差在 2% 以内。

〔例 1-1〕 当压力为 6.66 kPa 时，某烷烃的沸点为 110℃，试求该烷烃在常压及 300 kPa 时的沸点。

解：先把 6.66 kPa 和 300 kPa 换算为 50 mmHg 和 2250 mmHg。在图右侧纵坐标 50 mmHg 处作一水平线，在横坐标 110℃ 处作一垂直线，交点位于 27 号线（十一烷）上，在此线上分别查出压力为 760 和 2250 mmHg 时的沸点为 200℃ 和 248℃。

2. 烃类混合物及石油馏分的蒸气压

对于天然气或液化气等组分较简单的烃类混合物，若系统的压力不高，气相近似于理想气体，其平衡液相近似于理想溶液，则混合物的总蒸气压可用道尔顿-拉乌尔定律求出：

$$P = \sum_{i=1}^n P_i x_i \quad (1-3)$$

式中 P 、 P_i ——分别为混合物和纯组分 i 的蒸气压，Pa；

x_i ——平衡液相中纯组分 i 的 mol 分率。

与纯烃不同，烃混合物的平衡液相的组成不是恒定的，它随气化率不同而变化。当用式 (1-3) 计算时，由于式中的 x_i 随着气化率的不同而改变，因此，由上式算出的蒸气压只是在某个平衡条件下平衡液相的蒸气压。由此可见，习惯上常说的“某烃类混合物的蒸气压”不仅与测定的温度有关，而且与该条件下的气化率有关。

石油馏分的组成更为复杂，由于至今还不可能准确地测定其中各单体烃的组成，因此也就不可能利用式 (1-3) 计算其总蒸气压。不过，其蒸气压所遵循的规律性与上述烃混合物相同，在某一温度下的蒸气压也因气化率的不同而不同。在一定温度下，油品越轻，越易挥发，其蒸气压越大。

石油馏分的蒸气压一般可分为两种情况：一种是汽油规格中所用的雷德蒸气压，用雷德