

原油炼化工艺解析

创元期货能源化工组

高赵 2023.07.18

P1

原油基础介绍

原油的概念和组分

习惯上把未经加工处理的石油称为原油。

呈现为黑褐色或者暗绿暗红色等各种颜色的粘稠液态或半固态，凝固点 $-50\sim 24^{\circ}\text{C}$ 。可燃烧，主要用于生产燃料、化工产品。



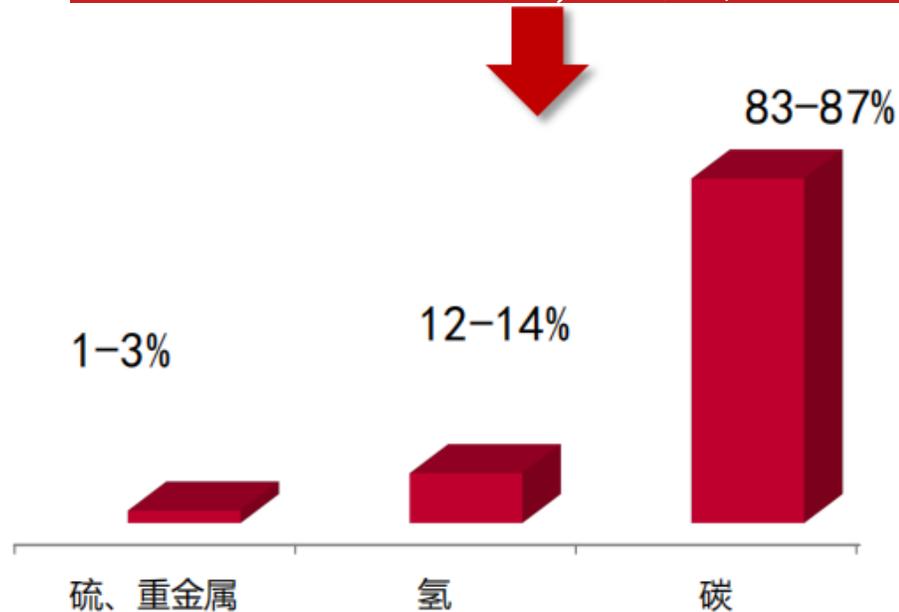
原油

元素组成 碳、氢、硫、氧、氮和微量元素（磷、砷、钾、钠、钙、镁、镍、铁、钒）

烃类组成 烷烃、环烷烃、芳香烃，约占95%~99%

非烃类组成 含硫、氧、氮化合物

烃是碳氢化合物的简称，烃含有大量的能量。



原油中的烃

原油里面含有各种各样的烃类物质。

石油中的烃有三种类型，一般不含烯烃：

饱和烃：

烷烃通式： C_nH_{2n+2} (n 大于等于1)，C-C 单键相连；

环烷烃通式： C_nH_{2n} (n 大于等于3)，

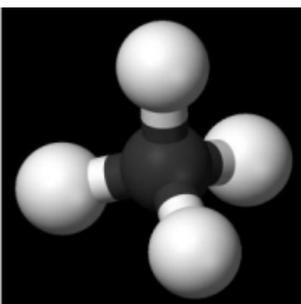
芳香烃通式： C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$ 的正整数)，碳碳键介于单键和双键之间，含苯环结构的碳氢化合物的总称

不饱和烃：

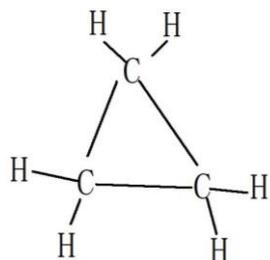
烯烃通式： C_nH_{2n} (n 大于等于2)，碳碳双键

炔烃通式： C_nH_{2n-2} (n 大于等于2)，碳碳三键

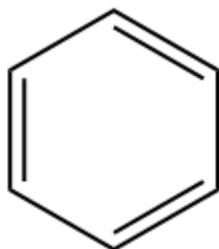
烷烃



环烷烃



芳香烃



一些链烷烃和环烷烃的物理常数

名称	分子式	沸点/°C	熔点/°C	相对密度
甲烷	CH ₄	-161.7	-182.6	—
乙烷	C ₂ H ₆	-88.6	-182.8	—
丙烷 (环丙烷)	C ₃ H ₈ (C ₃ H ₆)	-42.2(-32.7)	-187.1(-127.6)	0.5005
丁烷 (环丁烷)	C ₄ H ₁₀ (C ₄ H ₈)	-0.5(12.5)	-138.4(-80)	0.5788
戊烷 (环戊烷)	C ₅ H ₁₂ (C ₅ H ₁₀)	36.1(49.3)	-129.3(-93.9)	0.6264(0.7457)
己烷 (环己烷)	C ₆ H ₁₄ (C ₆ H ₁₂)	68.7(80.7)	-94.0(6.6)	0.6594(0.7786)
庚烷 (环庚烷)	C ₇ H ₁₆ (C ₇ H ₁₄)	98.4(118.5)	-90.5(-12.0)	0.6837(0.8098)
辛烷 (环辛烷)	C ₈ H ₁₈ (C ₈ H ₁₆)	125.6(150)	-56.8(14.3)	0.7028(0.8349)
壬烷	C ₉ H ₂₀	150.7	-53.7	0.7179
癸烷	C ₁₀ H ₂₂	174.0	-29.7	0.7298
十一烷	C ₁₁ H ₂₄	195.8	-25.6	0.7404
十二烷	C ₁₂ H ₂₆	216.3	-9.6	0.7493
十三烷	C ₁₃ H ₂₈	245.4	-6	0.7568
十四烷	C ₁₄ H ₃₀	251	5.5	0.7636
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	268	10	0.7688
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	280	18.1	0.7749
十七烷	C ₁₇ H ₃₆	303	22.0	0.7767
十八烷	C ₁₈ H ₃₈	308	28.0	0.7767
十九烷	C ₁₉ H ₄₀	330	32.0	0.7776
二十烷	C ₂₀ H ₄₂	343	36.4	0.7886
三十烷	C ₃₀ H ₆₂	449.7	66	0.7750
四十烷	C ₄₀ H ₈₂	—	81	—

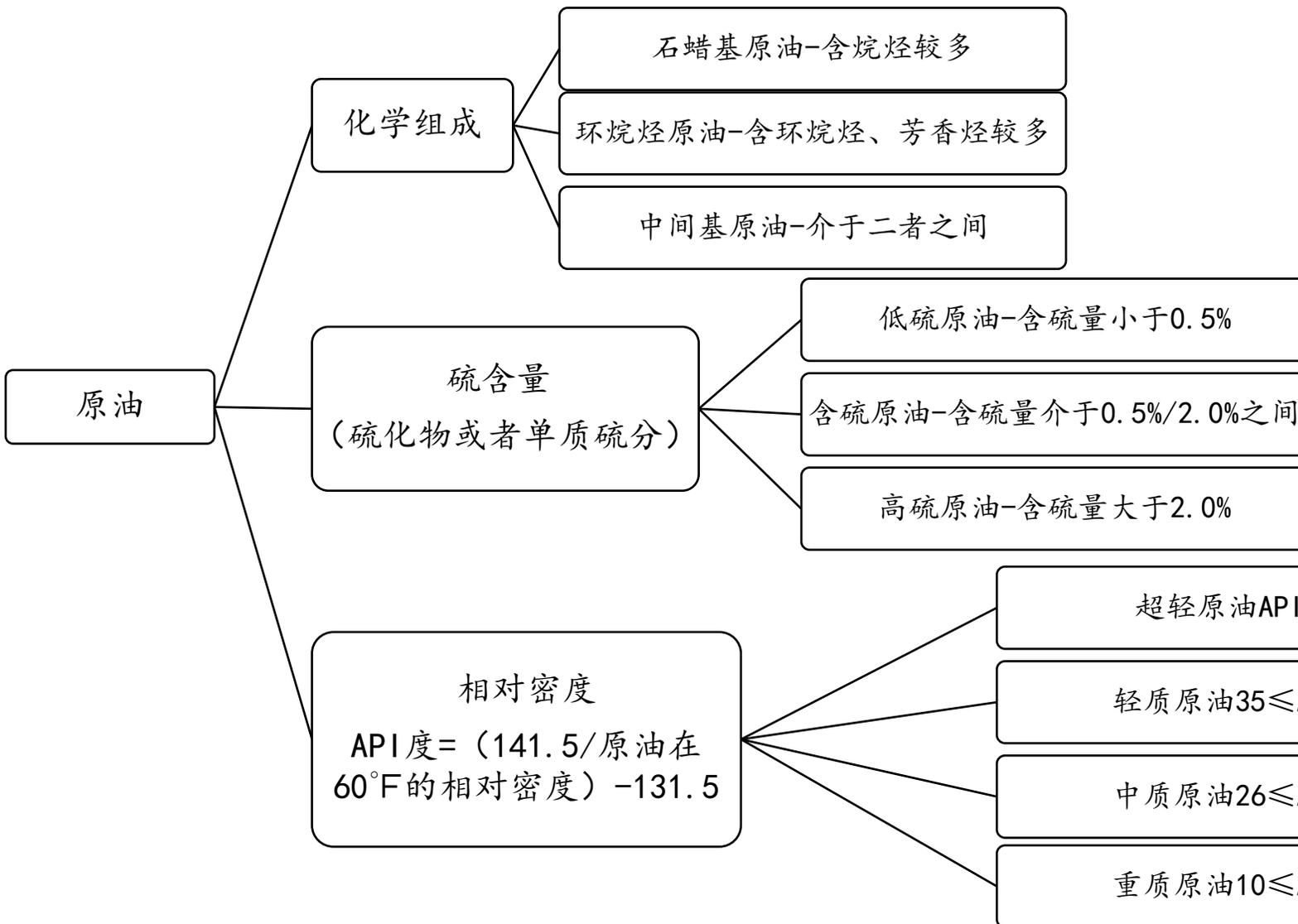
气体

液体

固体

在常温常压下，C1-C4的烷烃呈气态（C1-C2干气，C3-C4液化气），存在于天然气中；C5-C16的烷烃是液态，是石油的主要成分；C16以上的烷烃为固态。

原油的分类



原油品种	API	含硫量
WTI (西德克萨斯-轻质低硫原油)	39.6	0.24%
Brent (北海布伦特-轻质低硫原油)	38.1	0.37%
Oman (阿曼-中质含硫原油)	33.3	1.04%
Dubai (迪拜-中质高硫原油)	30.4	2.13%
SC (上海-中质含硫原油)	32	1.5%
乌拉尔-出口欧洲-中质含硫原油	31	1.4%
ESPO-出口亚太-轻质低硫原油	36	0.47%
Sokol-轻质低硫原油	35.5	0.28%

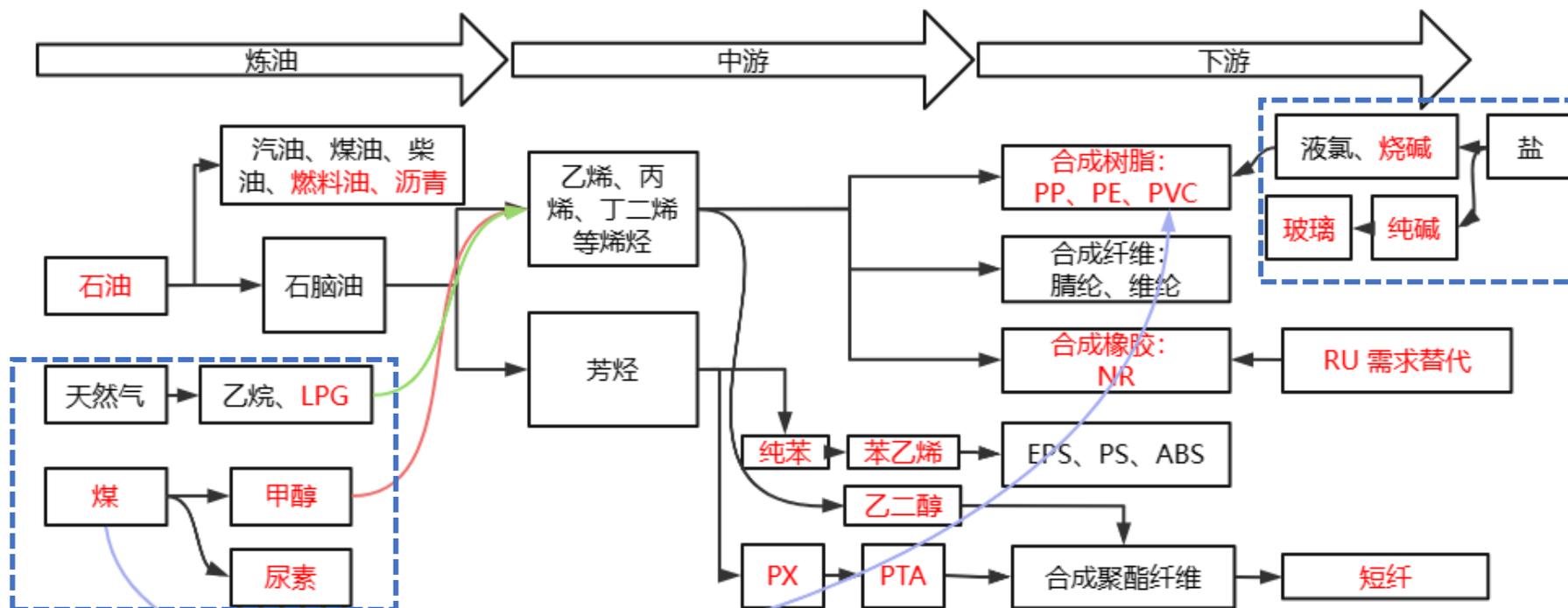
P2

原油炼化介绍

原油炼化是指将从地下开采出来的原油经过一系列的物理处理和化学处理,将其转化为各种石油产品的过程。

运用化学方法改变物质组成或结构而合成新物质,所得的产品被称为化学品或化工产品。

- 有机化学工业:以石油、天然气、煤等含碳物质为基础原料,生产聚合反应单体,最终生成三大合成材料(合成纤维、合成橡胶、合成树脂)。另外也生产一些产品用于直接农药、医药、染料等的直接消费。
- 无机化学工业:主要原料是含硫、钠、磷、钾、钙等化学矿物(见无机盐工业),包括酸、碱、盐、硅盐酸、稀有元素、电
- 原油到化工品的加工属于有机化学工业。



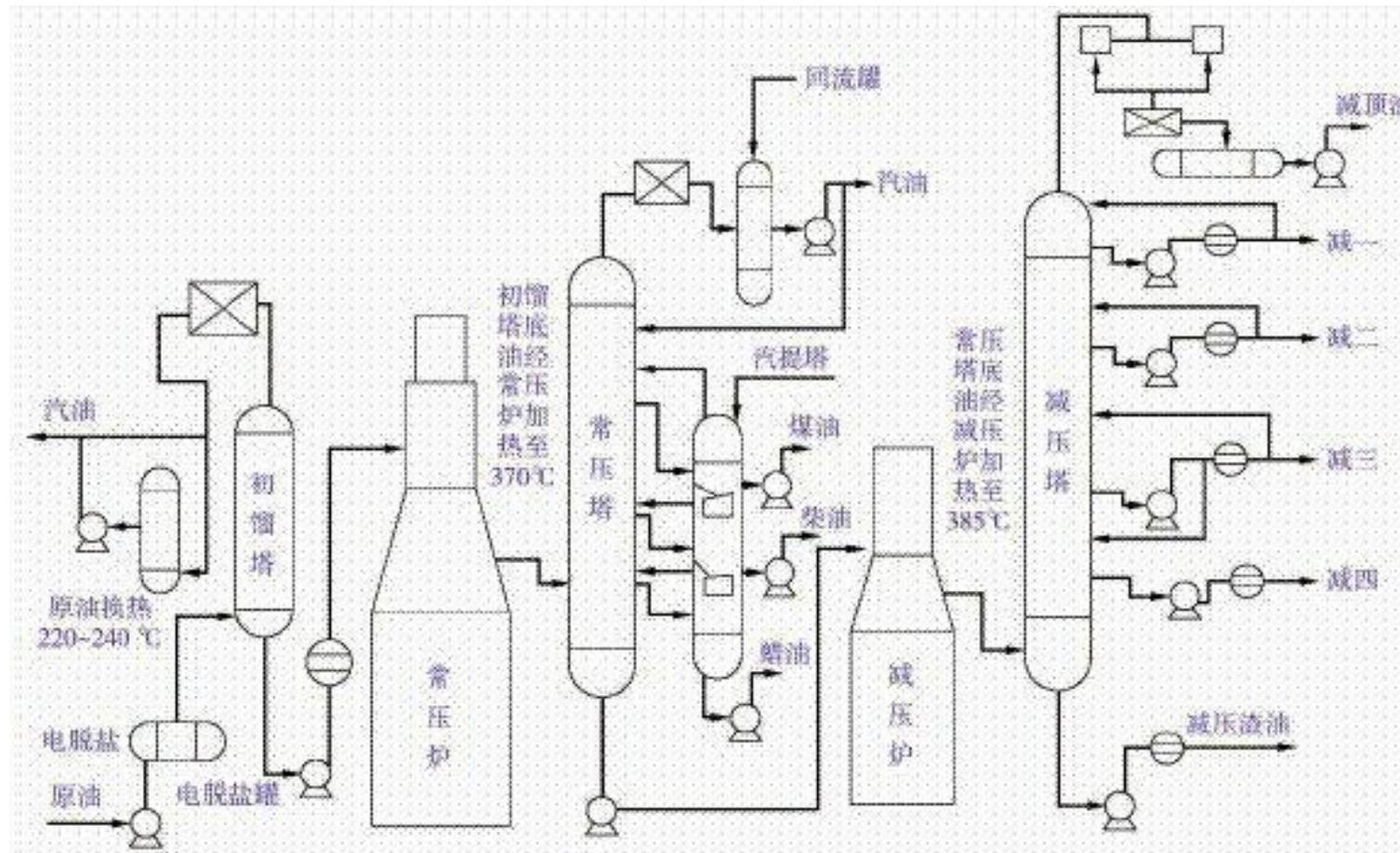
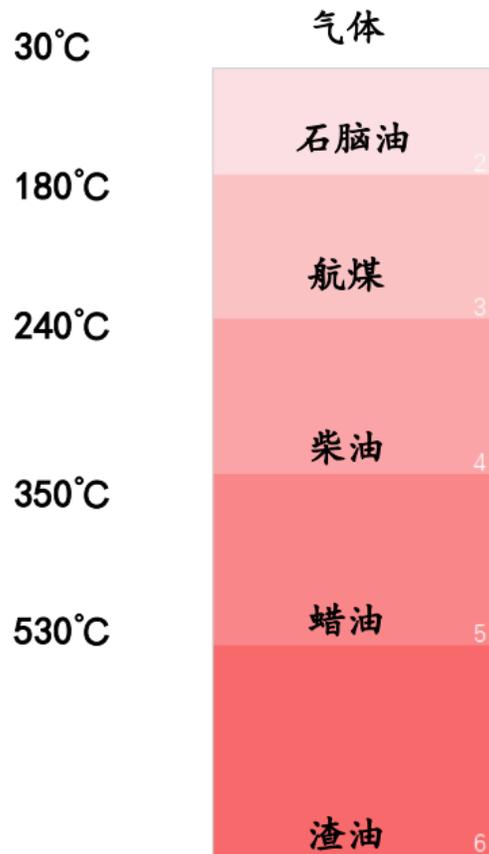
1、常减压蒸馏-工艺流程

常减压蒸馏装置主要产品:

初馏塔 — 初顶气（轻烃）、初顶油石脑油

常压塔 — 常顶气（轻烃）、常顶油石脑油、常一线航煤、常二三线轻柴油、常压渣油45%-55%（蜡油）

减压塔 — 减顶气（轻烃）、减顶和减一线重柴油、减二三四线蜡油、减压渣油（沥青）



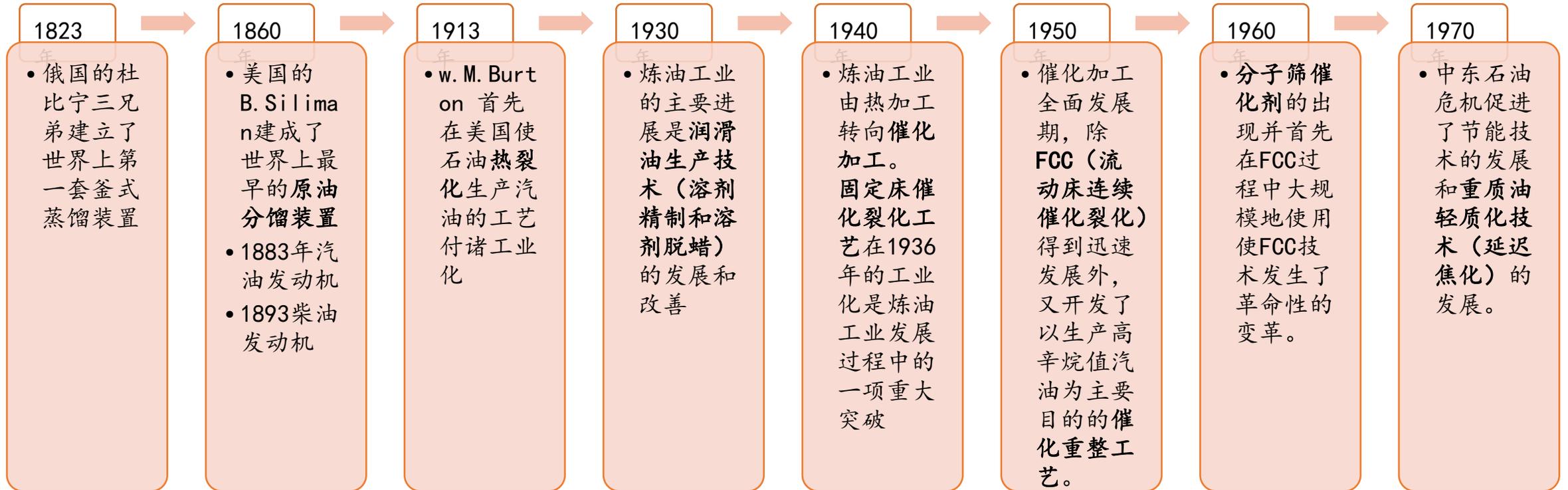
常减压蒸馏：物理过程

原料油在蒸馏塔里按蒸发能力分成沸点范围不同的油品（称为馏分）。

随着温度提高，会发生裂化，更严重的是结焦，因此通过降低压强的方式来降低沸点来对常压渣油进行进一步分馏；

包括三个工序：

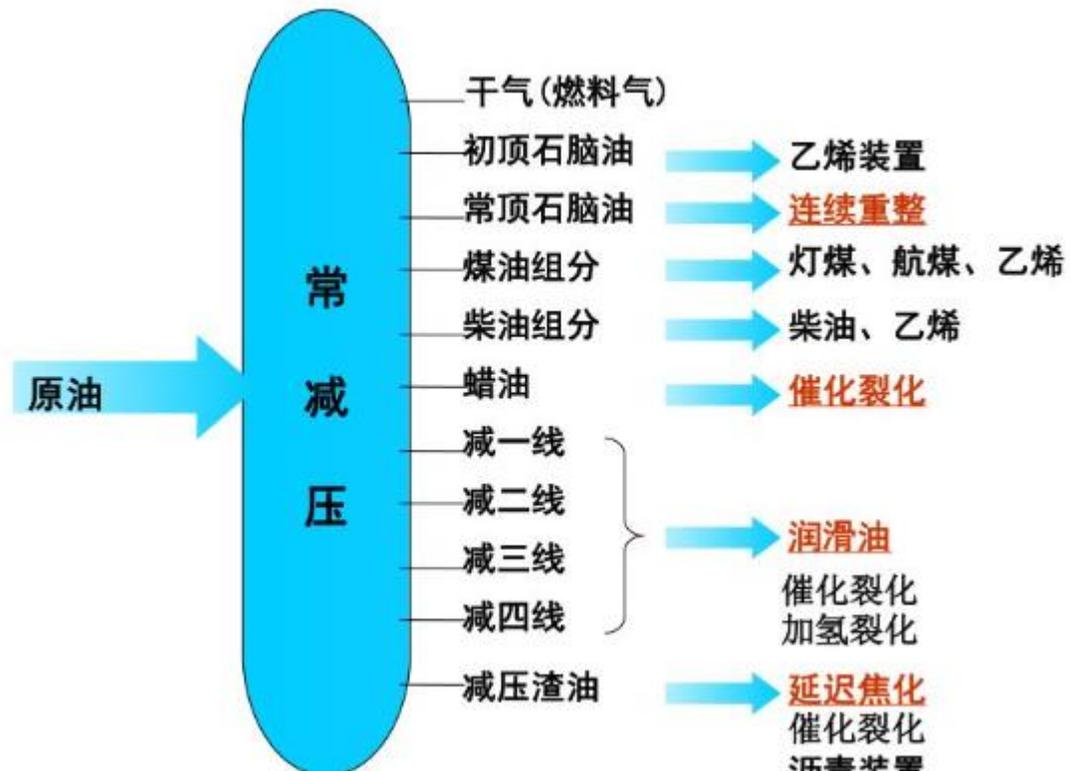
- 原油的脱盐、脱水；
- 常压蒸馏；
- 减压蒸馏；



重质油加工能力（热裂化-催化裂化-流动床连续催化裂化、催化重整、延迟焦化）快速发展：

- 对油品需求的改变：在成品油市场上，燃料油的需求下降，天然气低廉的价格和高环保性使得其在燃料领域迅速发展；
- 重质原油的供应量上升：重质原油约占原油产量的40%，并且API度的降低意味着原油价格的降低，因此重质原油作为生产原料的经济性更高；
- 生产高附加值产品需要；
- 充分提高原油的利用率；

1、常减压蒸馏-产品去向



产品用途:

- 生产出汽油，煤油，柴油等初级产品经过调兑，添加各种功能的添加剂等进一步处理后，作为商品汽油，柴油；
- 石脑油进入裂解和重整装置；
- 蜡油和渣油进入催化裂化环节；
- 渣油进入延迟焦化、溶剂脱沥青装置；
- 减一线可以直接进行调剂润滑油；

直馏汽油不能直接使用:

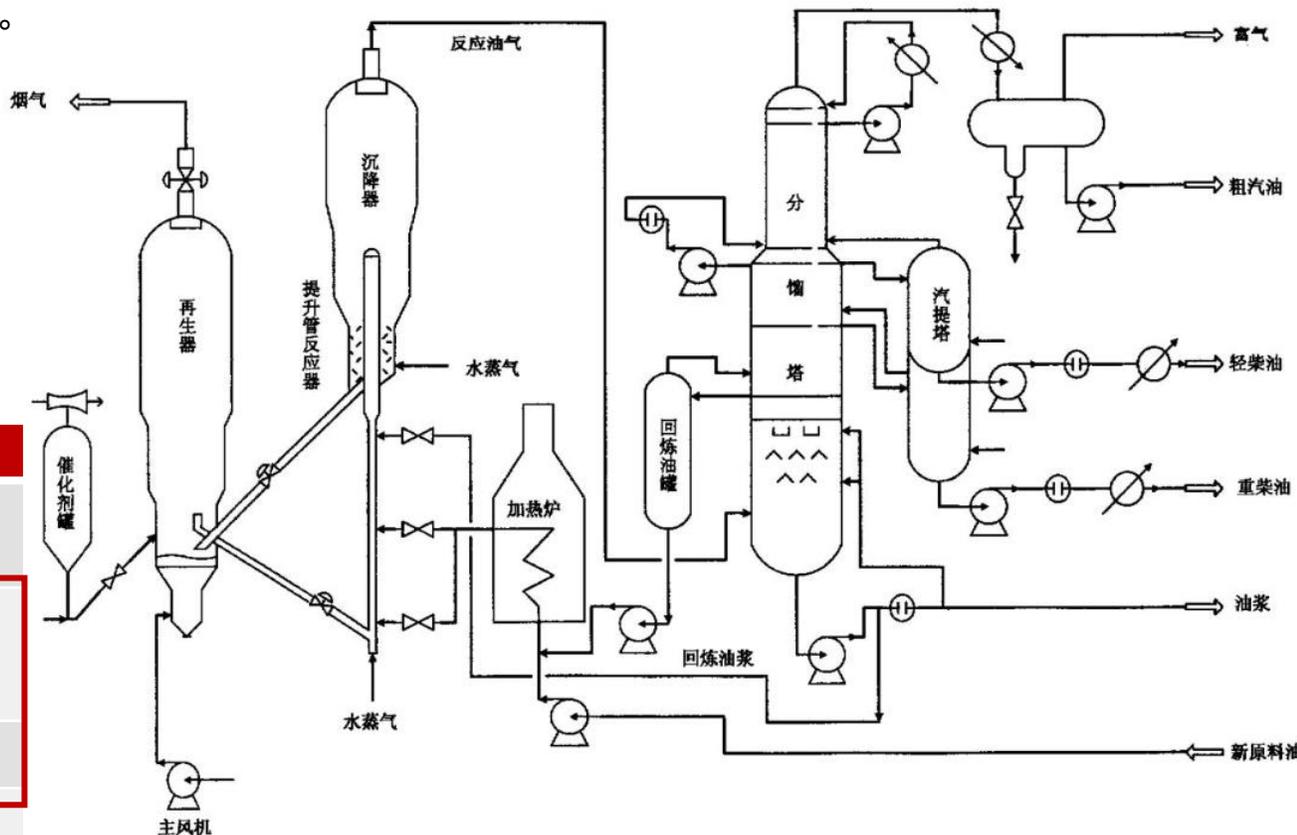
- 1、轻质油品收率低：汽油、煤油和柴油等轻质油品仅有10-40%，渣油和沥青的收率高达40%；
- 2、直馏汽油的辛烷值太低，必须与二次加工汽油调合使用；

2、催化裂化-工艺流程

裂化的目的：为了提高轻质液体燃料(汽油,煤油,柴油等)的产量,特别是提高汽油的产量。是最重要的二次加工装置。

原料组分	主要成分为直馏减压馏分油 (VGO) 也包括少量的渣油 (减压渣油、脱沥青的减压渣油、加氢处理重油等)
沸点	350° C-500° C馏分
杂质含量	含S 0.2%-0.6%
	含N<0.3%
	含Ni+V<10X10 ⁻⁵

产品	产率	成分	备注
气体	10~20%	C3C4烯烃及异构烃含量很高	优良化工原料及生产高辛烷值调油组分的原料
汽油	30-60%	异构烷烃, 异构烯烃和芳烃	安定性好, ON高, RON可达90左右 硫含量远高于车用汽油质量标准的要求值, 需要精制
柴油	20-40%	芳烃含量较高	CN较低, 需调和或精制
油浆	0~10%	多环芳烃的含量大	<ul style="list-style-type: none"> 含少量催化剂细粉, 可送回反应器回炼以回收催化剂。 制造针焦、燃料油调和组分、加氢裂化原料
焦炭	5%~10%	缩合产物	<ul style="list-style-type: none"> 沉积在催化剂表面, 使催化剂丧失活性。用空气烧去, 不作为商品分离。



轻质油收率
可达75%-80%

2、催化裂化-主要反应

裂化：烷烃分子中的C—C键或C—H键发生断裂，由较大分子转变成较小分子的过程。

1、裂化反应

烷烃分子中的C—C键的键能随着其分子的两端向中间移动而减小。分子越大，越易断裂。

C—C键能：	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₅
	301KJ	268	264	262

2、氢转移反应

特征反应，反应速度不快，较低温度有利。氢转移反应的结果是使生成物中的一部分烯烃饱和，这是 FCC 产品饱和度较高的根本原因，但是伴随着氢转移的反应便是大分子烯烃、环烷烃和芳烃的缩合反应，从而生成焦炭。

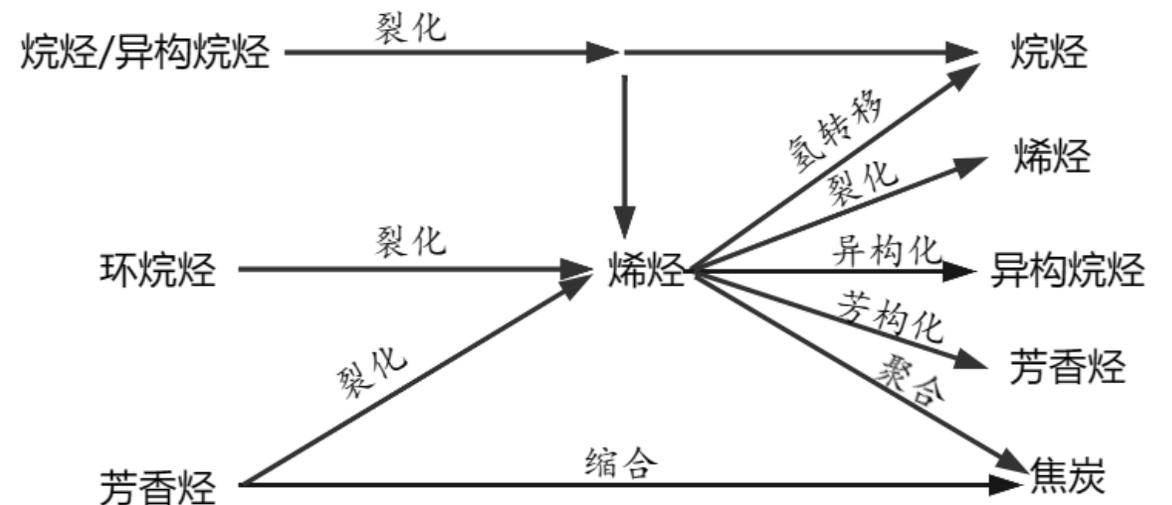
3、异构化反应

分子量不变，分子结构改变，包括骨架异构、烯烃的键位移、空间结构改变；

4、芳构化反应

链烃成环反应，烷烃→烯烃→环烃→芳烃。反应能力较弱，汽油 ON 的提高主要靠裂化和异构化反应；

(辛烷值大小顺序:芳烃、异构烯烃 >异构烷烃、烯烃>环烷烃 >正构烷烃)



- 强吸热反应：裂化、环化、脱氢
- 放热反应：异构化、氢转移、缩合反应

裂化反应最主要、最重要的反应，对整个反应的热力学和动力学起决定作用，催化裂化由此得名。

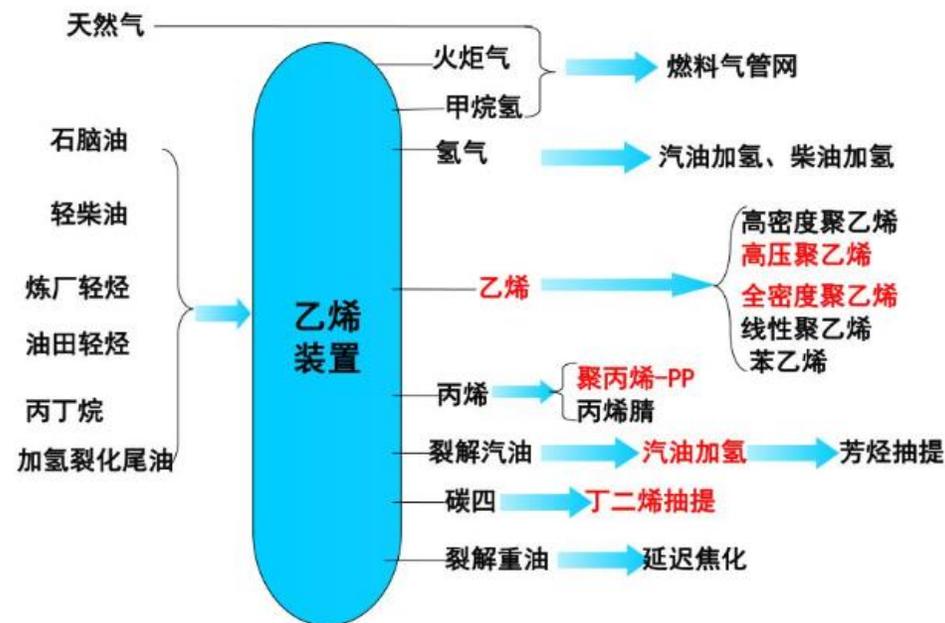
2、催化裂解-工艺流程

裂解：深度的裂化，是在催化裂化的基础上发展起来的。

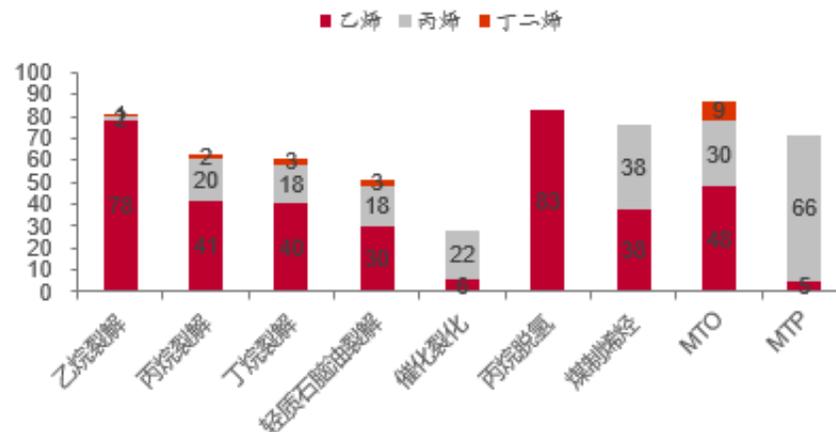
裂解的目的：获得乙烯、丙烯、丁二烯等重要的化工基本原料，以及少量的裂解汽油、柴油、燃料油等液态烃。

原料	成分	备注
气体裂解原料	乙烷、丙烷、丁烷、戊烷	直接来自天然气或者炼厂副产
液体裂解原料	直馏石脑油	三烯的合计收率约50%
	直馏轻柴油	柴油的成本较高，且作为裂解原料副产的低价值燃料油增多
	二次加工原料 (加氢柴油、加氢焦化汽油、柴油)	

- 裂解原料丰富，收率大有不同。总体上遵循，裂解原料越轻，烯烃收率越高，乙烯的收率也越高。随着相对分子质量增大，环烷烃、芳烃含量的增加，乙烯收率下降，液态裂解产物收率增加。
- 裂解原料的选择与当地的资源禀赋有很大的关系。在盛产天然气和石油伴生气的北美和中东，乙烯裂解的主要原料是分离出的轻烃，而以我国为代表的东北亚，炼化产业的发展得益于炼油产业，主要生产原料为直馏石脑油。



图：不同原料进行裂解/脱氢处理的烯烃收率



2、催化裂解-我国工艺技术

	工艺代号	操作工艺	反应环境	催化剂	选择性
<p>60年代后期,热裂化被催化裂化所取代</p> <p>催化裂解VS裂化:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 目的不同; 2. 原料不同; 3. 催化剂不同 (催化裂解的催化剂是沸石分子筛和金属氧化物); 4. 操作条件不同 (催化裂解的反应温度高、剂油比大、蒸汽量大、油气停留时间短、二次反应较严重); 	FCC Fluid catalytic cracking (催化裂化)	渣油催化裂化 (FCC) FCC汽油脱硫技术 FCC降烯烃技术	480~530℃ 0.14~0.2MPa	沸石分子筛催化剂 硅酸铝催化剂	1、气体, 10%~20%, 其中含干气和液化气 2、液体, 汽油30%~60%, 安定性好; 柴油20~40%, 含芳烃较多, 需做加氢处理; 重柴油, 可回炼或作燃料有的调和组分 3、焦炭, 5%~10%
	DCC deep catalytic cracking (催化裂解)	FCC操作与蒸汽裂解结合 DCC-I (最大量产丙烯) DCC-II (最大量产异构烯)	538~582℃ 0.12MPa	CHP-1和CRP-1催化剂 选择性地生产丙烯、乙烯和富芳烃石脑油。	丙烯20.5% 乙烯6.1% 丁烯14.3%, 其中异丁烯5.4% 戊烯0
			500~530℃	CS-1和CZ-1催化剂 最大量地生产异丁烯和异戊烯, 并兼产丙烯, 并同时兼产高辛烷值优质汽油。	丙烯14.3% 乙烯2.3% 丁烯14.6%, 其中异丁烯6.1% 戊烯9.8%, 其中异戊烯6.5%
	GPP Catalytic Pyrolysis Process (催化热裂解) (来源于DCC)	总体上与催化裂化工艺完全相同, 可利用现有FCC装置来改造	裂解温度 600~650℃ 再生温度 760℃	CEP催化剂(含磷及碱土金属的改性五元环族沸石) 存在两种具有催化反应活性的酸性中心: B酸中心催化活性作用下, 较容易发生正碳离子反应 L酸中心活性组分, 能够有利于增加自由基反应	丙烯方案: 乙烯、丙烯和丁烯分别9.77%、24.60%和13.19% 乙烯方案: 乙烯、丙烯和丁烯分别20.37%、18.23%和7.52% 副产馏分油富含芳烃, 其石脑油馏分含芳烃高达78%以上, 可作高辛烷值汽油的调和组分或作苯系化工原料
HCC Heavy-oil Contact Cracking Process (重油直接接触裂解制乙烯工艺)	在DCC工艺基础上开发, 其关键技术是通过对工艺和催化剂的进一步改进	600~700℃		利用重油直接裂解制乙烯, 兼产丙烯、丁烯和轻质芳烃 重油裂解的乙烯单程产率一般为23~25%, 几乎不含丙烯; 加上碳二、碳三、碳四烷烃的回炼, 乙烯总产率可以达到26~28%, 远大于丙烯产率	

2、催化裂解-产品比率实例

- 反应温度越高，裂解越充分，二次反应也更剧烈：随着裂解温度的提升，裂解的程度加深，干气的占比提高，液化气及液态烃的占比降低，并且结焦反应也在加剧，焦炭的生产率升高；
- HCC与CPP相比，产品产率大有不同；HCC着重提高了干气的产率，但液化气的产率相对CPP大大减少，从而相对增加了汽柴油的产率，并且还保留了一定比例的重油；
- HCC与CPP相比，随温度变化，转化率的边际变化不同：CPP的转化率在600摄氏度以上，随温度的提升，转化率提升的空间有限；但对于HCC，680摄氏度以下的转化率要低于CPP，因此HCC的转化率在680以下，随着温度的提升，转化率边际上升明显。

大庆常渣在CPP上的裂解规律——产物分布随反应温度的变化

温度, °C	产品产率, wt%					转化率 wt%	低碳烯烃 选择性 %
	干气	液化气	汽油	柴油	焦炭		
600	12.77	45.69	24.24	5.71	9.02	97.44	38.60
620	16.07	46.55	20.04	5.85	9.49	98.00	44.09
640	19.64	45.78	18.27	4.90	9.62	98.21	46.98
660	23.06	43.17	16.86	4.31	10.78	98.18	47.86
680	27.68	39.28	15.10	4.58	11.60	98.24	48.22
700	32.37	33.93	15.49	4.64	12.04	98.47	46.18
716	35.61	30.10	14.13	4.24	14.42	98.51	43.64

大庆常渣在HCC上的裂解规律——产物分布随反应温度的变化

温度, °C	产品产率, wt%					转化率 wt%	低碳烯烃 选择性 %
	干气	液化气	汽柴油	重油	焦炭		
600	18.88	18.99	46.89	6.22	9.03	93.78	29.78
630	25.22	22.56	37.35	4.66	10.21	95.34	36.54
660	33.93	24.92	24.93	4.79	11.44	95.21	43.20
680	40.33	25.66	20.59	1.23	12.18	98.77	45.33
700	44.63	23.01	18.06	1.40	12.90	98.60	43.98
720	49.33	19.76	16.03	1.14	13.74	98.86	42.74

C1-C2干气

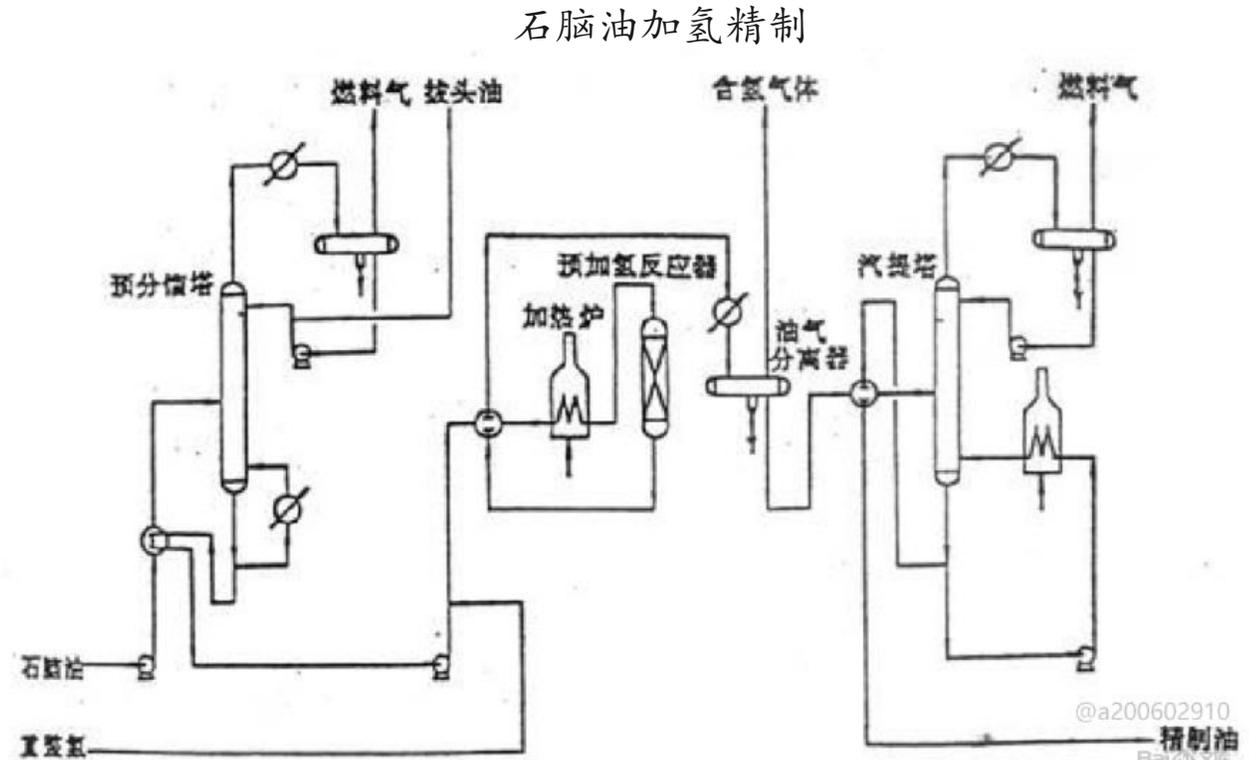
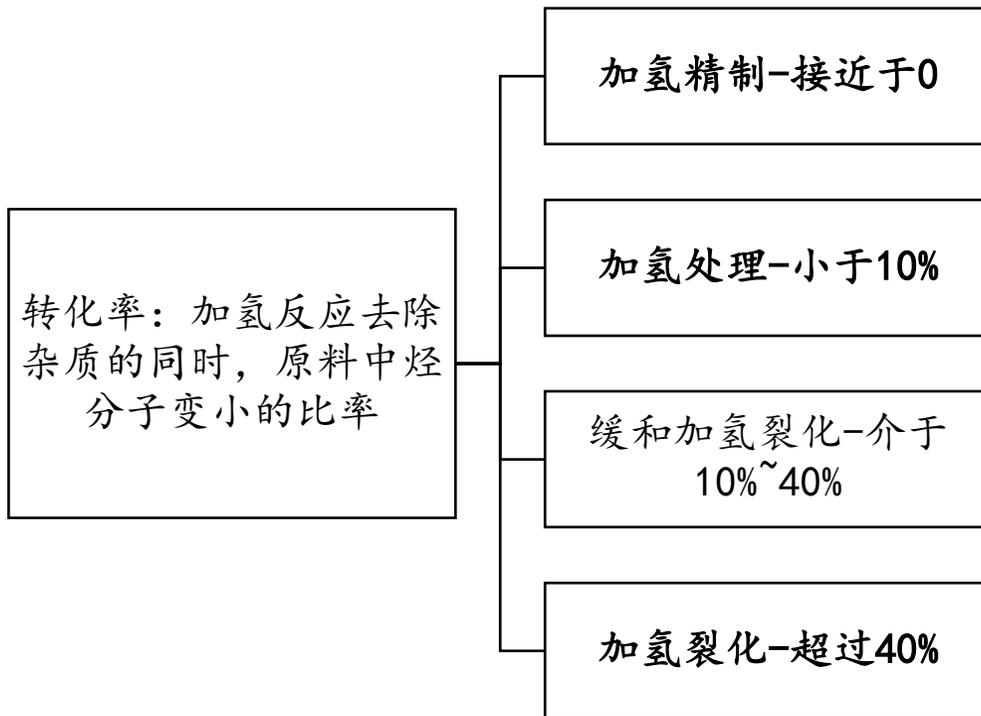
C3-C4液化气

3、加氢工艺-加氢精制

加氢处理:重油在氢气存在下催化加工过程的统称。

目的: 是为了改善产品质量, 提高轻质油收率, 减少大气污染。

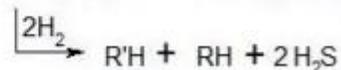
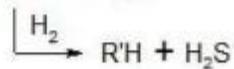
主要分为加氢精制、加氢裂化。



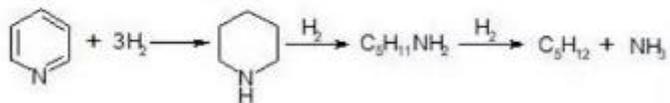
3、加氢精制-主要反应

包括加氢脱硫、氮、氧、烯烃饱和、芳烃饱和以及脱金属，精制改质后的汽油、柴油、煤油、润滑油、石油蜡等产品，不含非烃类组分。

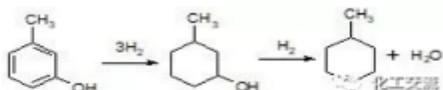
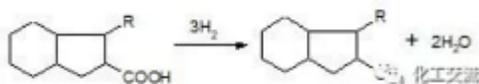
- HDS: 硫醇、硫醚、二硫化物等在氢气的作用下生成硫化氢



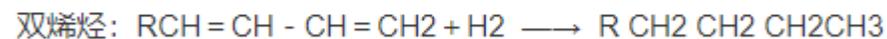
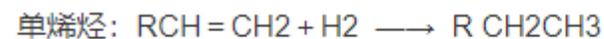
- HDN: 胺类、六元环杂氮化物等在氢气的作用下生成硫化氮



- HDO: 石油及石油产品中含氧化合物的含量很少，主要是环烷酸和二次加工产品中的酚类、喹啉等

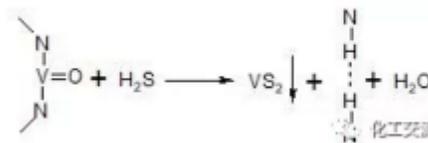


- 烯烃加氢: 直馏馏分油中的几乎不含烯烃，而二次加工馏分油中含有较多的烯烃



- 芳烃加氢: 原料中的某些芳香族化合物被加氢生成环烷烃，芳烃含量虽少，但耗氢量大

- 加氢脱金属: 随着加氢原料的拓宽，尤其是渣油加氢技术的发展，加氢脱金属的问题越来越突出，包括铁、钙、镍等。



3、加氢裂化

加氢裂化属于催化裂化反应和加氢反应的综合

加氢精制
HDS
HDN
HDO



FCC

反应历程遵循离子(正碳离子)反应机理和正碳离子β位处断链的原则。

所不同的是,加氢裂化过程自始至终伴有加氢反应,原料转化的焦炭少。



加氢裂化

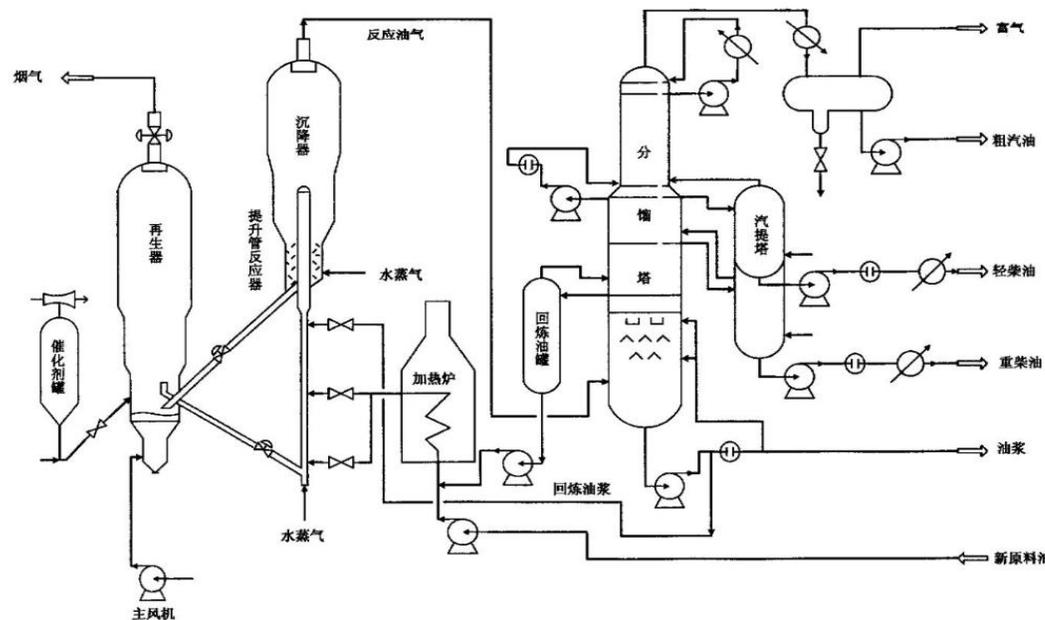
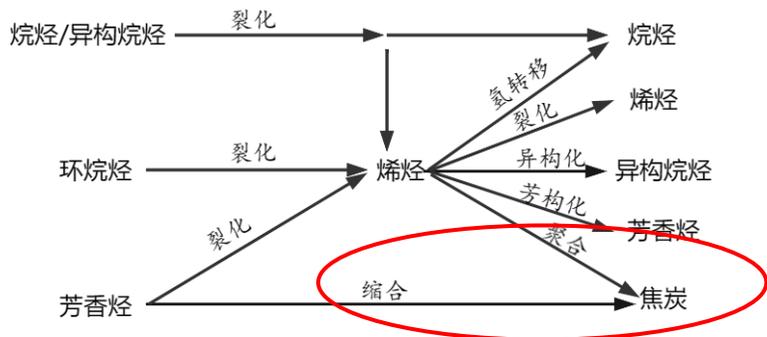


图 9-2 催化裂化装置工艺流程

与催化裂化的对比:

- **产品不同:** 催化裂化生产的催化汽油和柴油, 质量较差, 通常还得去精制; 加氢裂化的产品氢碳比高, 饱和度高, 烯烃少, 产品安定性好, 柴油的十六烷值高;
- **收率不同:** 加氢裂化气体收率低, 液体收率高, c5以上液体收率94%—95%以上, 催化裂化只有75%—80%。通过催化剂和工艺的改变可大幅度调整加氢裂化产品的产率分布, 汽油或石脑油馏分可达20%~65%, 喷气燃料可达20%~60%, 柴油达30%~80%。而催化裂化与延迟焦化产品产率可调变的范围很小, 一般小于10%。
- **原料不同:** 加氢裂化对原料的要求高, 催化裂化则不然;



4、催化重整-工艺流程

重整：烃类分子重新排列成新的分子结构

重整的主要目的是生产高辛烷值汽油或芳烃。

生产路径可以简单概括为：**精制石脑油—重整反应器—BTX+重整催化汽油+氢气**

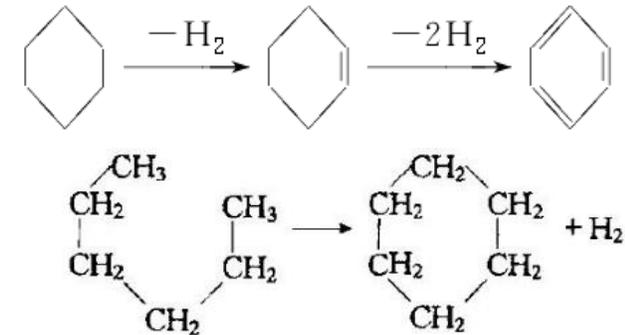
重整副产氢气一部分用于循环，一部分用于其他装置油品的加氢精制或加氢裂化。

重整生成油可以直接用于汽油的调和组分，也可以经芳烃抽提制取苯，甲苯，二甲苯，为化纤、橡胶、塑料和精细化工提供原料。

重整原料	具体指标	
馏分组成	生产高辛烷值汽油时的适宜馏程80-180（宽馏分） 生产各种芳烃时的适宜馏程60-145（窄馏分） 苯 60-85 甲苯 85-110 二甲苯 110-145 苯-甲苯-二甲苯 60-145	
族组成	芳烃潜含量，是指将重整原料中的环烷烃全部转化为芳烃的芳烃量与原料中原有芳烃量之和占原料百分数(m%)。	
杂质含量	硫<0.5ppm 氮<1ppm 氯<0.5ppm 水<0. ppm 砷<1ppb 铅、铜等<205ppb在1000ppb以上	part per million 百万分之一 重整原料的杂质要求很高， 需要先经过原料预处理- 加氢处理

环烷烃
脱氢

脱氢环
化



4、催化重整-汽油+芳烃方案

以生产高辛烷值汽油为目的重整过程主要有原料预处理、重整反应和反应产物分离三部分构成。

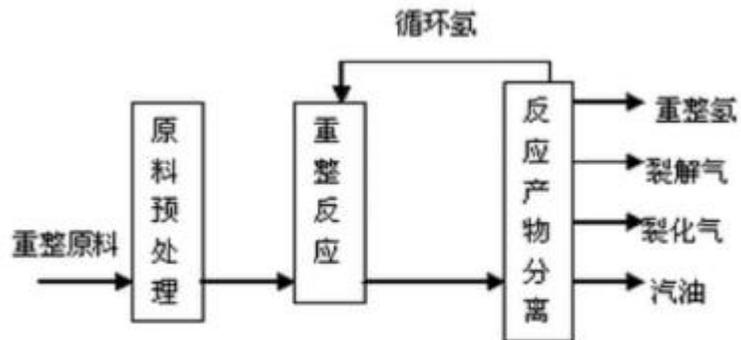


图8-1 生产高辛烷值汽油重整原理流程图

以生产芳烃为目的重整过程主要有原料预处理、重整反应、芳烃抽提和芳烃精馏三部分构成。

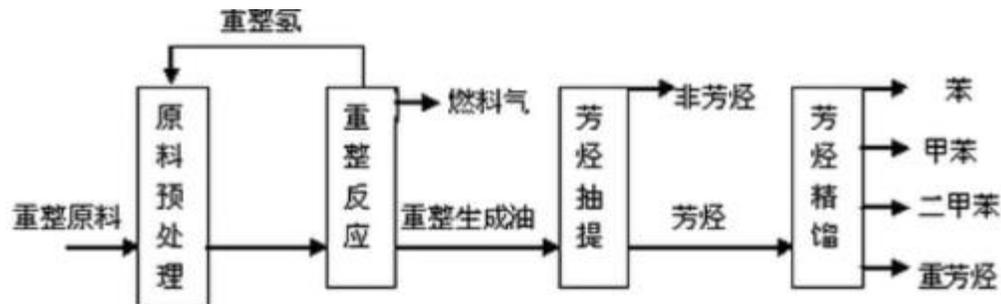
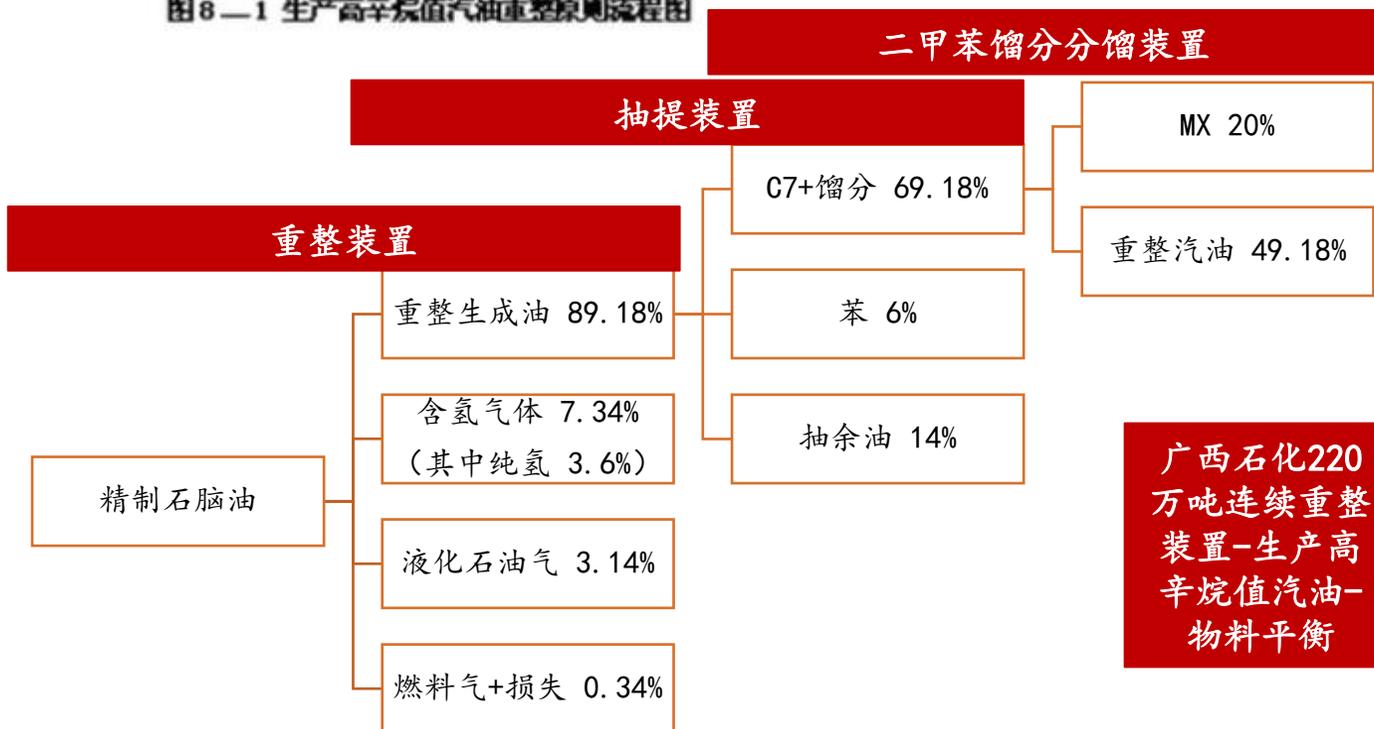


图8-2 生产芳烃重整原理流程图

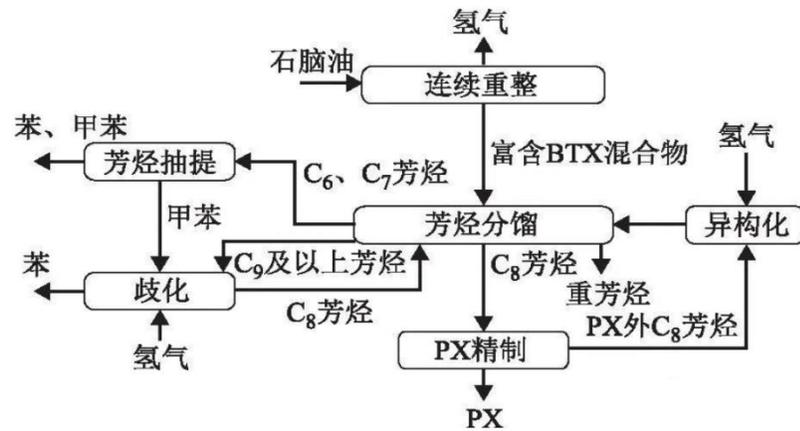


广西石化220万吨连续重整装置-生产高辛烷值汽油-物料平衡

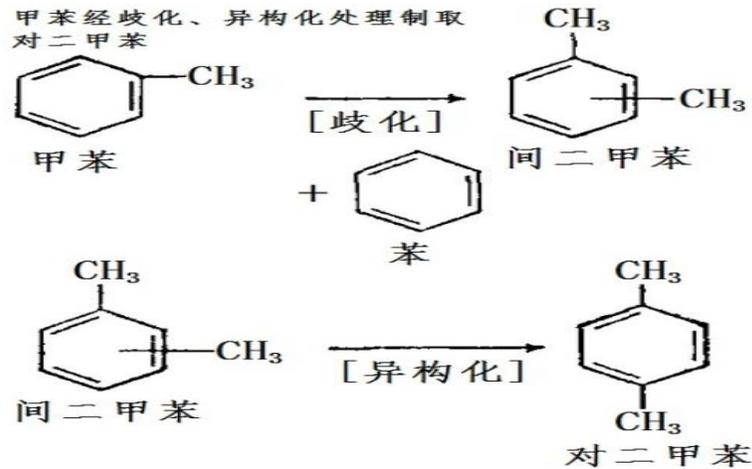
序号	物料名称	收率w% (对重整进料)
入方		
1	精制石脑油	100.00
	合计	100.00
出方		
1	燃料气+损失	0.34
2	含氢气体 (其中纯氢)	7.34 (3.60)
3	液化石油气	3.14
4	苯	6.00
5	混合二甲苯	20.00
6	高辛烷值汽油组分	63.18
	合计	100.00

4、催化重整-芳烃抽提

芳烃抽提和转化



甲苯经歧化、异构化处理制取对二甲苯



1、芳烃抽提:

是一种物理分离方法。原理是烃类各组分在溶剂中的溶解度不同。溶剂会对原料中的芳烃、非芳烃进行选择性地溶解从而形成组成和密度都不同的两相，这样就能把芳烃从重整汽油中分离出来。

2、芳烃转化:

歧化反应是指两个相同芳烃分子在催化剂作用下，一个芳烃分子的侧链烷基转移到另一个芳烃分子上去的过程；

芳烃的异构化主要指的是烷基转移反应。

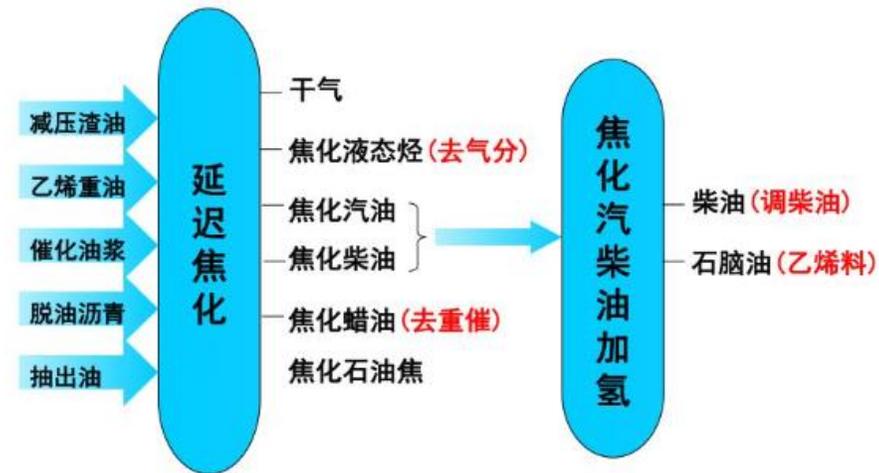
芳烃转换的原因：按照需求来看，甲苯的需求小于二甲苯和苯，而二甲苯中以对二甲苯为主流，其他组分如间二甲苯、邻二甲苯和一些重质芳烃也得不到充分利用。

5、延迟焦化

定位：提高轻质油收率和生产石油焦的主要加工装置

焦化工艺是一种成熟的重油深度加工方法，其主要目的是通过热加工(500 -550° C)的方式，**使渣油进行深度热裂化，生产焦化汽油、柴油、蜡油和石油焦的过程。**主要优点可以加工残碳值及重金属含量很高的劣质渣油，过程简单、投资和操作费用低。主要缺点是焦炭产率高，液体产物质量差。

延迟焦化：将重质渣油以很高的流速，在高温强度下通过加热炉管，在短时间达到反应温度后，迅速离开加热炉，进入焦炭塔的空间，使裂化缩合反应延迟到焦炭塔内进行。



产品	产率	用途
焦化气体	7-10%	甲烷含量在30%以上 脱硫处理后，可作为制氢原料或送燃料管网做燃料使用
粗汽油	8-16%	辛烷值很低，一般为51~64 (MON)
柴油	22-28%	辛烷值较高，一般为50~58
蜡油	23-33%	硫、氮化合物、胶质、残炭等含量高，是二次加工的劣质蜡油，主要作为催化裂化、加氢裂化原料，也可以和其它渣油调和作燃料油
石油焦	15%-24%	根据质量不同可用做电极、冶金及燃料等

C5以上液体收率65%-70%

烯烃含量高，硫、氮、氧等杂质含量高，安定性差，只能作半成品或中间产品，经过精制处理后，才能作为汽油和柴油的调和组分。

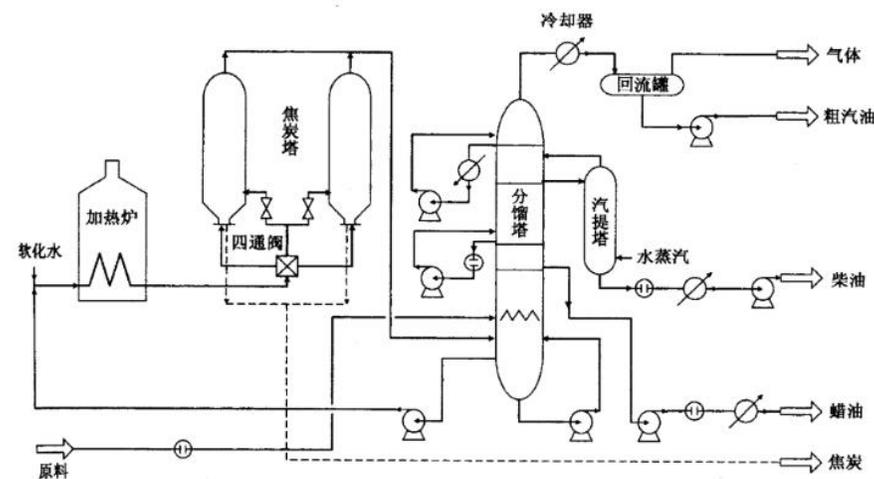


图 6-2 延迟焦化装置工艺原理流程图

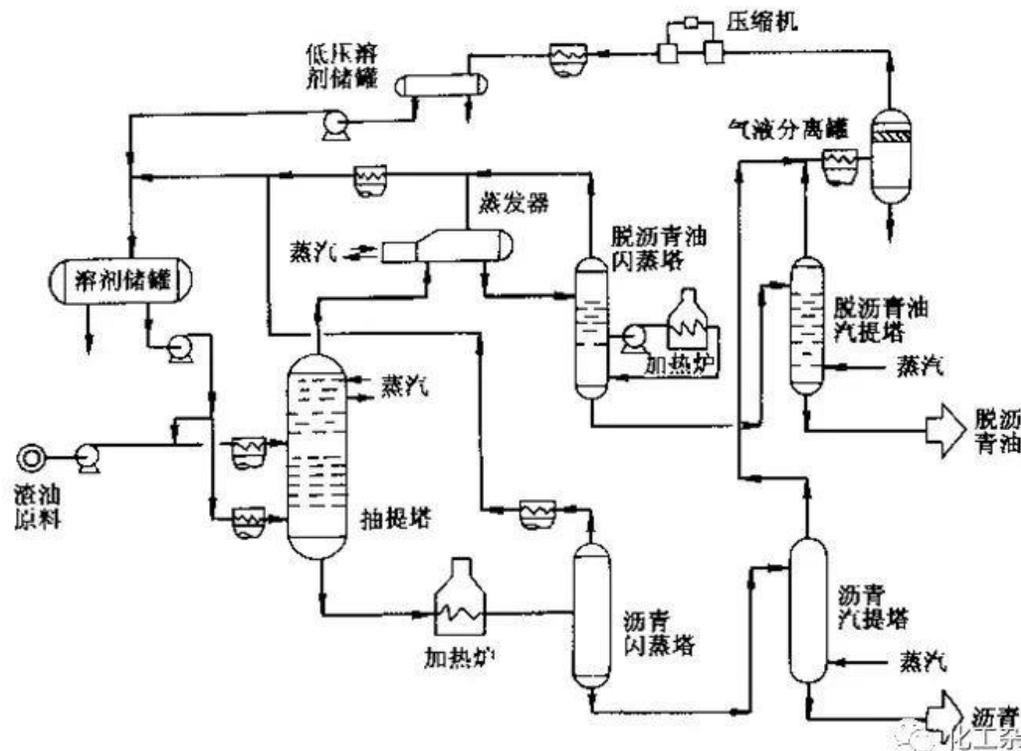
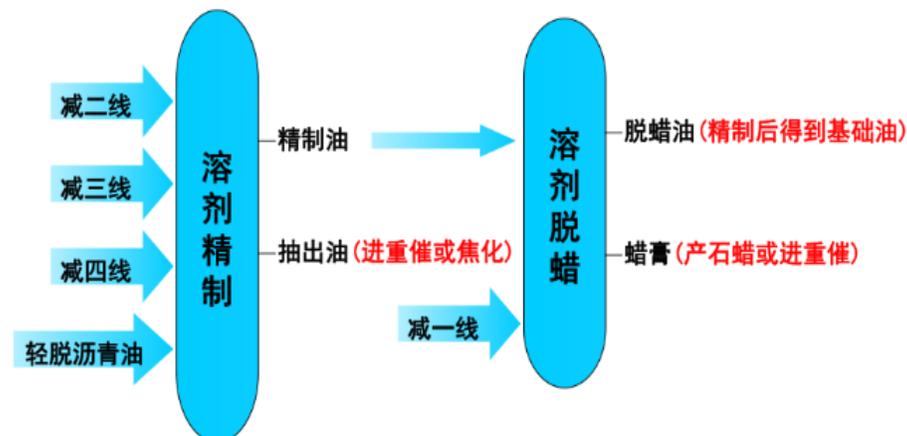
6、溶剂脱沥青-工艺介绍

目的：劣质渣油的预处理

原理：通过溶剂的作用把减压渣油（有时也有常压渣油、催化油浆）中很难转化的沥青质和稠环化合物以及对催化转化过程有害的重金属和硫、氮化合物脱除出去，而把质量较好的脱沥青油作为润滑油、催化裂化和加氢处理/裂化的原料。

产品应用：

- 脱沥青油（deasphalted oil, DAO）：润滑油、催化裂化/加氢原料
- 脱油沥青（deoiled asphalt, DOA）：道路沥青、气化、焦化、燃料
- 胶质：性质介于脱沥青油和沥青之间，应用在金属加工、润滑脂、造纸和防水纤维制品、涂料，橡胶和塑料生产上。



6、溶剂脱沥青-溶剂的选择

工艺流程：包括萃取和溶剂回收

萃取：以丙烷脱沥青为例，萃取塔顶压力一般为2.8~3.9MPa，塔顶温度54~82℃，溶剂比(体积)为6~10:1，最大为13:1。

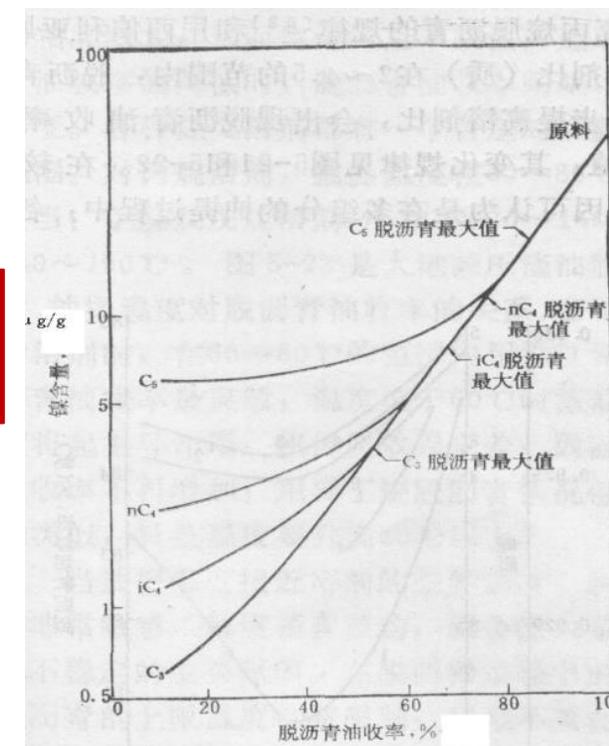
溶剂回收：沥青与重脱沥青油溶液中含丙烷少，采用中压蒸发及低压汽提回收丙烷；轻脱沥青油溶液中含丙烷较多，采用多效蒸发及汽提，或临界回收及汽提回收丙烷，以减少能耗。新的溶剂脱沥青过程已经普遍采用了超临界回收工艺。

超临界回收工艺原理：是利用溶剂在高于临界温度和压力下对油的溶解度最小和溶剂密度很小的性质，进行油和溶剂的分离。

溶剂	临界温度 ℃	临界压力 MPa	特点	萃取物用途
丙烷	96.8	4.19	脱沥青油质量最好(镍氮化合物极少)	制取润滑油料
异丁烷	135	3.6	效果相当于 50%正丁烷+50%丙烷	用于生产催化裂化和催化加氢原料
正丁烷	152	3.75		
戊烷	196.4	3.37	脱沥青油中有害杂质多，但收率是丙烷的2-3倍	
混合溶剂	-	-	脱沥青油收率最高 原料多变，溶剂来源方便	

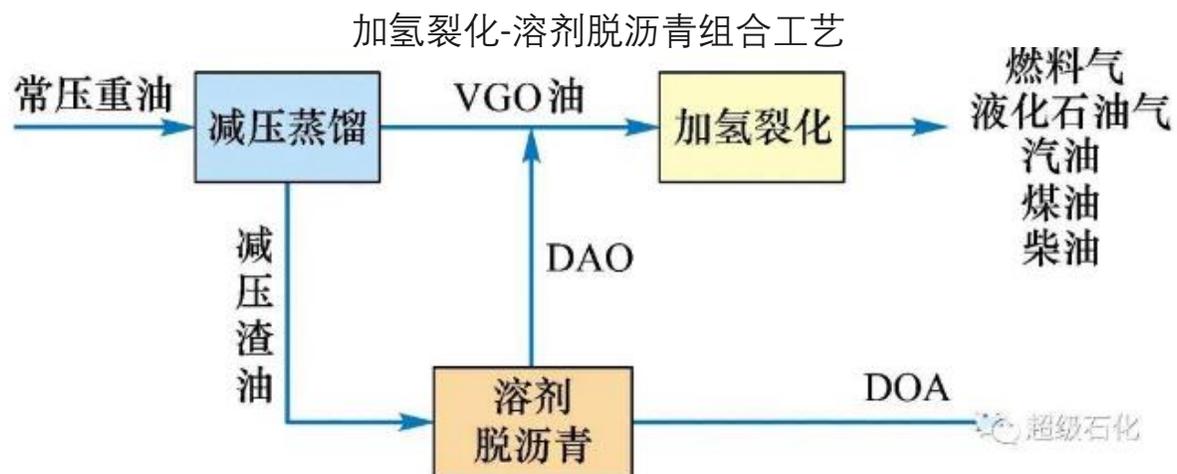
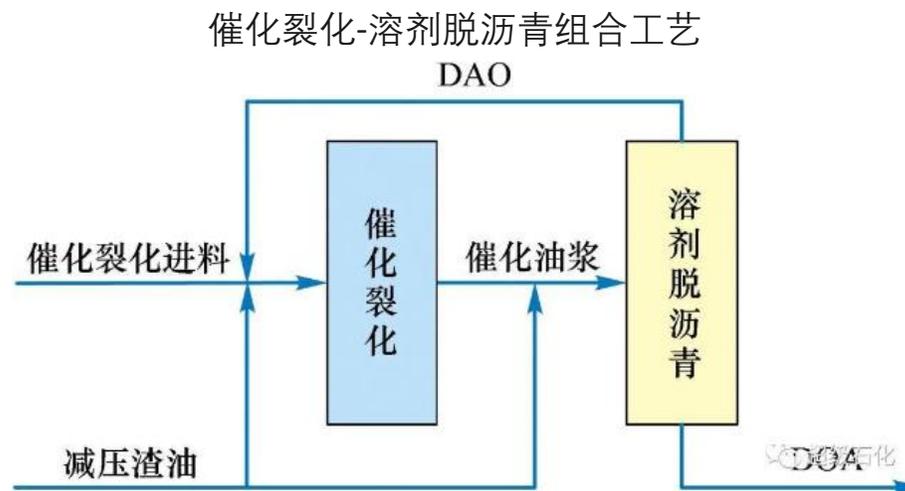
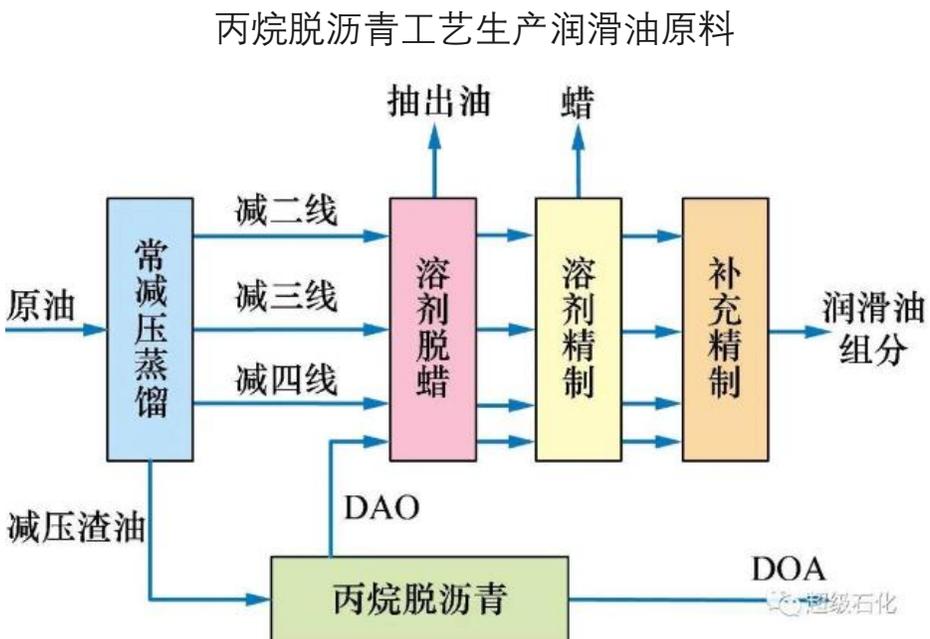
DAO收率
变高，但
杂质变多

国内溶剂脱沥青，大部分选用丙烷脱沥青生产润滑油料，部分选用丁烷脱沥青生产轻质燃料油，而戊烷脱沥青工业化生产装置较少。但丁烷、戊烷等重溶剂脱沥青是今后发展的趋势。



6、溶剂脱沥青-脱沥青油的应用

减压渣油作为溶剂脱沥青的原料，分离出来的脱沥青油（DAO）可以作为进一步脱沥青的原料来精制润滑油，或者作为催化裂化、加氢裂化的原料。



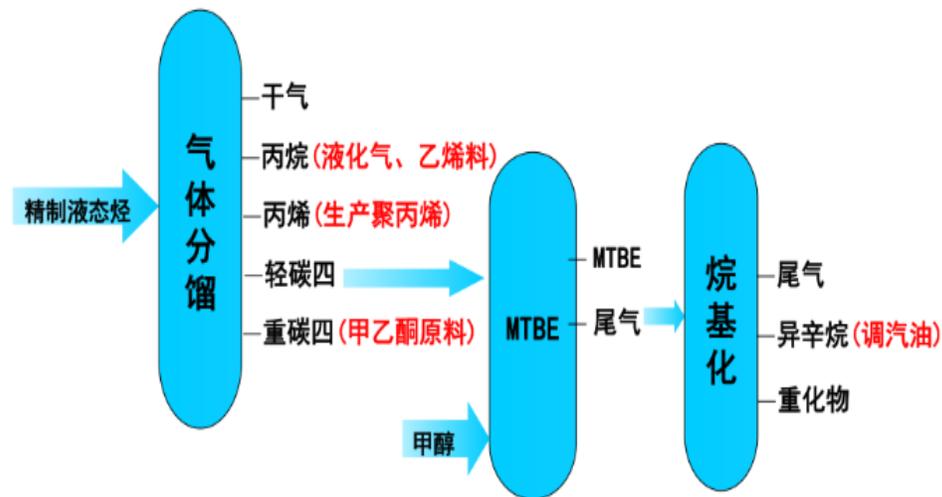
溶剂脱沥青-焦化组合工艺、溶剂脱沥青-与气化工艺组合

7、气体加工装置

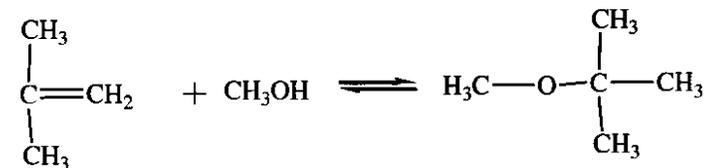
主要原料为炼厂气，包括氢气、C1~C4烷烃、C2~C4烯烃、少量C5烃，以及H2S、CO、CO2等杂质。

先要进行气体精制以脱硫，精制液态烃作为进料进入气体分馏装置，气体分馏装置采用常规精馏的方法将液化气切割成合乎要求的单个产品，分出较纯的丙烯可作聚丙烯，混合碳四作为MTBE、烷基化等装置的原料。

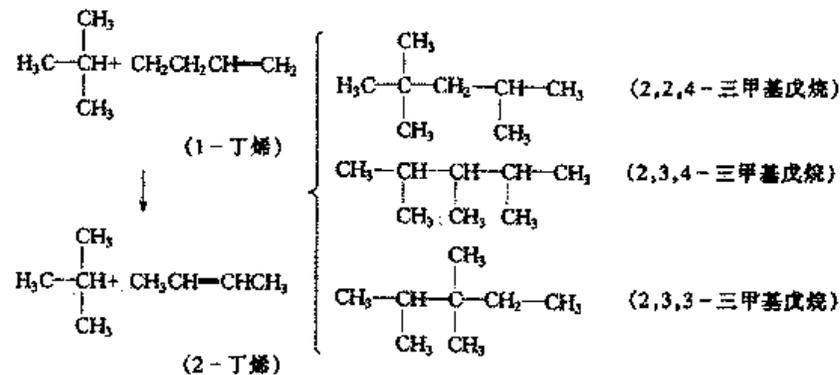
- **MTBE装置：**甲基叔丁基醚。MTBE与汽油可以任意比例互溶而不发生分层现象，与汽油组分调和时，有良好的调和效应，调和辛烷值高于其净辛烷值。以甲醇和异丁烯为原料，借助酸性催化剂合成MTBE的反应是一个选择性加成反应，烯烃中的叔碳原子在酸性催化剂的存在下形成正碳离子，再与醇结合形成醚。其反应是个可逆放热反应。
- **烷基化装置：**在硫酸催化剂的作用下，液化气的异丁烷与烯烃反应生成高辛烷值汽油调和组分-烷基化油。



MTBE装置主要反应



烷基化装置主要反应

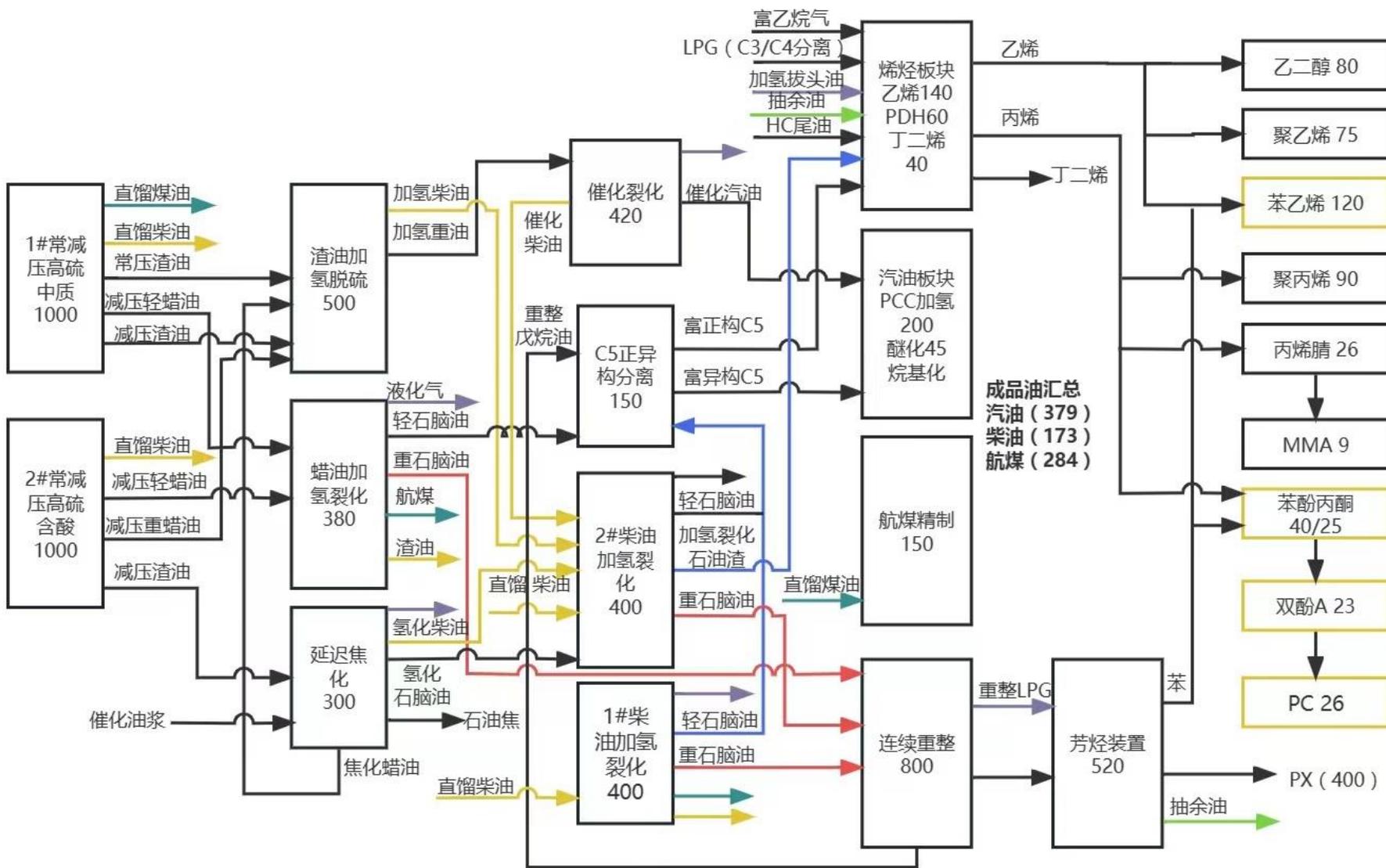


炼厂气来源	气体成分	收率	用途
催化裂化	大量丙烯、丁烯、异丁烷	10-20%	用于化工原料或生产高辛烷值调油组分的原料
催化重整	氢气		油品的加工精制
延迟焦化	甲烷(30%以上)、少量烯烃	7-10%	脱硫处理后，可作为制氢原料或送燃料管网做燃料使用
加氢裂化	异丁烷	4%-6%	烷基化的补充原料

P3

浙石化炼化一体化装置

浙石化为例 - 流程设计



浙石化为例-进料及装置

浙石化一期（设计加工原油2,000万吨）

进料选择：按轻、中、重、酸分类存储，分输分拣，通过调和手段，可以加工全球80%~90%以上的原油

成本优势：高硫重质原油加工流程复杂，投资、维护重，原油适应性高，原油成本低，浙石化利用中质、重质原油，相比加工中质油的同等提炼的炼厂，浙石化在原料上成本优势为4.5亿元左右。

处理装置	原料API	油种	消耗量	升贴水 (相对沙特中质)
系列1 (高硫中质)	31.6	沙特中质	500	
		伊朗轻质	500	1.4
系列2 (高硫含酸)	26.7	伊朗重油	700	-1.5
		巴西Frade	300	-2

炼油区每期重石脑油收率约40%，轻石脑油收率一期9.4%、二期11%，每期化工料收率60%，化工料收率大约是国内常规炼化一体化项目的2-3倍，符合多产芳烃、烯烃及下游化工品的规划设想。

炼油区每期汽油收率19%、航煤收率14.5%，一期柴汽比0.46，二期柴汽比0.41，适度产汽、航煤、少产柴油，和国内的成品油的消费结构变化基本吻合。

炼油区				化工区			
序号	装置名称	一期规模 (万吨/年)	二期规模 (万吨/年)	序号	装置名称	一期规模 (万吨/年)	二期规模 (万吨/年)
1	常减压蒸馏装置	2000	2000	1	乙烯	140	140
2	轻烃回收装置	300	360	2	丙烷脱氢装置	60	60
3	焦化装置	300	依托一期工程	3	己烯-1	/	5
4	渣油加氢脱硫装置	500	500	4	FDPE装置	45	45
5	蜡油加氢裂化装置	380	380	5	HDPE装置	30	/
6	柴油加氢裂化装置	800	800	6	E0/EG装置	5/75	10/65
7	重油催化裂化装置	420	420	7	EVA/LDPE装置	/	10/30
8	催化汽油加氢装置	200	200	8	苯乙烯(含乙烯)装置	60+60	60
9	轻汽油醚化装置	45	45	9	聚丙烯装置	45+45	45+45
10	航煤精制装置	150	150	10	丁二烯抽提装置	20	20
11	石脑油加氢装置	320	320	11	MTBE/丁烯-1装置	10/5	/
12	连续重整装置	800	800	12	裂解汽油加氢装置	65+50	85
13	芳烃装置	520	520	13	苯酚丙酮	40/25	/
14	气体分馏装置	90	90	14	双酚A	23	23
15	C3/C4分离装置	110	110	15	聚碳酸酯	26	26
16	MTBE装置	18	18	16	丙烯晴	26	/
17	烷基化装置	45	60	17	MMA	9	/
18	C5正异构分离装置	150	180				
19	C1/C2分离装置	30/60	20/60				
20	双脱联合装置	40/140	40/140				
21	煤焦制气装置	80万Nm3/h	80万Nm3/h				
22	硫磺回收联合装置	48	60				

浙石化为例-氢气平衡

氢气的主要用途:

- 获得轻质油品: 石脑油是炼厂生产化工品的关键原料, 但原油一次加工常常无法获得足够的石脑油, 所以需要对原料进行加氢处理;
- 清洁化处理: 受原油劣质化影响, 清洁燃料不断升级, 带动了深度加氢脱硫装置的发展

因此对加氢处理的需求日益渐大, 高耗氢装置使得炼厂的氢气成本抬升, 氢气管理成为影响炼厂效益的主要因素之一。芳烃越大, 氢气副产越多, 烯烃规模也容易越大。芳烃与烯烃的生产关系通过氢气来平衡。

产氢 (纯氢)	产量 (万吨)	耗氢 (纯氢)	需求 (万吨)
连续重整装置	30.64	渣油加氢装置	9.88
低分气提浓	4.2	蜡油加氢裂化装置	11.29
煤焦制气装置	9.95	柴油加氢裂化装置	21.19
		催化汽油加氢裂化装置	1.09
		航煤精制装置	0.49
		烷基化装置	0.03
		丙烷脱氢	0.67
		FDPE	0.01
		HDPE	0.007
		聚丙烯	0.01
		苯酚丙酮	0.03
		化工装置小计	0.73
		损失	0.09
合计	44.79	合计	44.79

- **对油品的轻质化处理的本质在于提高碳氢比：**据加工过程中油品碳氢质量比的变化,可以将重质油轻质化工艺分为加氢与脱碳两类,其中,脱碳工艺主要包括催化裂化、延迟焦化等过程,是现阶段重质油轻质化的主要工艺。
- **化工原料的主要产出装置为催化裂解及芳烃抽提,下游主要是通过单体聚合为三大合成材料：**催化裂解为深度的裂化,主要产出乙烯丙烯丁二烯等烯烃单体,分别对应聚乙烯、聚丙烯、合成橡胶等合成材料。芳烃抽提为重整装置的下流装置,若芳烃保留在汽油中则可以提高汽油的辛烷值,称之为重整汽油;若需要的是芳烃则需要进行溶剂抽提并进行后续的二苯分离及转换。
- **炼油工艺的发展与需求高度相关：**炼油工艺主要是为了提高油品的产量及质量。随着经济的高度发展,出行需求及运输需求在增长,对于汽柴油的需求日益增加,仅靠最初的分馏出的汽柴油收率低,并不能满足需求,因此需要对重质油品进行进一步的裂化以提高轻质油品的收率,主要的工艺包括催化裂化,另外油品的充分利用还延伸到了渣油轻质化的领域,主要的工艺为延迟焦化。另一方面,直馏油中含有多种杂质,且汽油中的辛烷值及柴油中的十六烷值含量较低,为了保证油品的清洁性及安全性,需要对油品进行进一步的精制及调和,由此衍生出加氢处理及催化重整等工艺。
- **炼化行业向“减油增化”的转型：**我国成品油与化工品的进口依赖度不同,成品油的产能已经相对充足,汽柴煤油均有出口,因此可以解读为成品油存在过剩的现象;相对来说,多数化工品仍有不少的进口货源作为国产的补充,烯烃、芳烃行业近几年的快速投产已经挤占相当部分的进口资源,但我们也看到一些高端化工品仍有结构性的供应缺口。从产量及质量来看,化工领域仍有不小的发展空间。

謝謝觀賞