

怎样炼制石油

曹理卿 著

中国青年出版社



怎样炼制石油

曹理卿著

*

中国青年出版社出版

(北京东四十二条君家胡同11号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第036号

中国青年出版社印刷厂印刷

新华书店总经售

*

787×1092 1/32 1 3/4 印张 28,000

1957年2月北京第1版 1957年2月北京第1

印数1—4,600

统一书号: 15009·12

定价(7)一角七分

665-
T274

怎样炼制石油

曹理卿 著

中国青年出版社

1957年·北京

內 容 提 要

石油差不多跟每一个人都有关系。住在乡間的人要用煤油点灯,汽車要用汽油才能开动,机器都要用到潤滑油,这些油都是从石油煉制出来的。这本书是对一般讀者介绍石油的煉制方法的,先說明石油是什么样的一种东西,为什么石油要煉制,石油煉制方法的发展历史,再具体講各种煉制石油的方法,最后也講到人造石油,使讀者对于各种石油产品的性質和来源,有一个初步的認識。

目 次

一	前言	5
二	石油是什么样的东西	7
	烷烃或石蜡族烃(7) 不饱和烃(12) 环烷族烃或环状烃(18)	
	芳香族烃(14) 石油里的杂质(16) 石油的物理性质(17) 石油	
	的化学分类(19)	
三	石油炼制方法的发生和发展	20
四	炼制石油的基本过程——石油直馏法	25
	石油直馏厂的设备(25) 石油直馏过程(33) 产品油的加工和标	
	准化(35)	
五	从石油里提出更多的汽油——石油的裂化	37
	裂化方法的发生和发展(37) 石油裂化的原理(39) 石油裂化的	
	主要型式(40) 石油裂化的主要装置和操作过程(41)	
六	从重油炼制润滑油——真空蒸馏法	45
	真空蒸馏的原理(45) 真空蒸馏厂的主要设备(46) 真空蒸馏的	
	操作过程(48)	
七	人造石油	50
	乾餾頁岩(50) 高压加氢(51) 合成石油(52)	
八	結語	54

一 前 言

农村里没有电灯，用棉子油、豆油或菜子油点灯，即使多添上几根灯芯，也是暗沉沉的。如果使用煤油灯，点起来满屋明亮，无论作事、看报或开会都带劲些。农业机器站里有拖拉机，一架拖拉机能带动两架五铧犁或一架联合收割机，它一天所做的工作抵得上几十头或几百头牲口。拖拉机这么大的力量，是靠它的发动机里燃烧拖拉机油得来的。

到城市里，我们看见公共汽车每辆都能乘坐几十个人，卡车每辆都能装几吨货物，它们所装的重量比六套的太平车都多，在街上跑起来也比那三套的马车快。汽车卡车能载得多跑得快，是靠它们的发动机里燃烧的汽油或柴油。

每年十月一日国庆节，毛主席和各位首长在天安门上检阅，炮车、坦克车在地面上隆隆地行进，歼击机轰炸机在天空中轟轟轟地飞翔。使它们行进或飞翔得那样快的力量，也是汽油燃烧供给的。

我们都知道，马车的轴里得时常加些棉子油，要不然走的时候多了就会磨坏轴。火车汽车的轮轴和工厂里的机器轴里也得时常加油，可是加的不是棉子油而是各种机器油。加机器油的效果比棉子油不知好了多少倍，尽管火车汽车的轮轴或机器轴转动得很快，加了机器油就不容易磨坏。

这些汽油、煤油、拖拉机油、柴油和机器油，都是从石油炼

制出来的。

石油是蕴藏在地底下很深地方的一种油，蕴藏的深度从一千多公尺到四五千公尺。地质学家先普查各地的地质状况，找到了有可能产油的地质构造，再由技术人员就那个地区进行勘探，来确定可以开凿油井的地点，然后就在那些地点打井。把井打到了产油的地层，石油就会从井里喷出来。也有时候井底石油的压力太小，不会自己喷上来，那就用机械的方法把油抽出来。

石油从井里出来以后，用油管输送到炼油厂里，经过炼制，就可以得出前面所说的汽油、煤油、拖拉机油、柴油、机器油等成品。

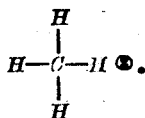
这本小册子要谈的就是炼制石油的方法，而在说明炼制的方法之前，先说一说石油究竟是什么样的一种东西。

二 石油是什么样的一种东西

石油不是一种單純的物質，而是由許多种碳(C)和氫(H)的化合物構成的混合物。碳和氫能以各种不同的比例和不同的構造形式結合成各种不同性質的化合物。这些化合物我們总称碳氫化合物，简称烴类^①。石油和石油产品所含的烴类有几百种，約略地可以分成四大类：(1) 烷屬烴或石蜡族烴，(2) 不饱和烴，(3) 环烷族烴或环狀烴，(4) 芳香族烴。这些烴在石油里多少的比例以及各类的性質和結構，对于我們選擇煉制方法非常重要，所以我們来分节比較詳細地談一談。

烷屬烴或石蜡族烴

烷屬烴的第一个化合物叫甲烷，它的分子式是 CH_4 ，結構式是



甲烷除少量溶解在石油里以外，还是天然气和瘴气^③的主要

① 烴讀如野。

② 分子式只表明一种化合物里所含的元素和各种元素的原子个数。結構式还显示各个原子結合的形式。

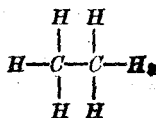
③ 瘴气是中国原有的名詞，指由低窪地的植物腐爛所生的气体。天然气是近代的科学名詞，指由矿井或石油矿出来的一种气体，实际上它們都含有很多的甲烷成分。

成分,所以也叫沼氣。烷屬烴類種數很多,在含有十個碳原子以下的,用所謂“天干”的十個字來分別;如甲烷、乙烷 C_2H_6 、丙烷 C_3H_8 以至癸烷 $C_{10}H_{22}$ 。含碳原子十一個的就叫十一烷 $C_{11}H_{24}$,十二個的叫十二烷 $C_{12}H_{26}$,以至七十烷 $C_{70}H_{142}$ 。它們的構造規律是每分子里所含氫原子個數比碳原子個數的2倍還多2,所以可以用一個通用公式 C_nH_{2n+2} 來表示。如果依照碳原子個數從少到多排列起來,那每種烴比它前面的一種烴里多含一個碳原子和兩個氫原子。

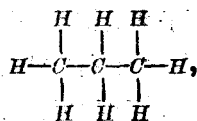
甲烷、乙烷、丙烷、丁烷在普通溫度下都是氣體,從戊烷到十六烷都是液體,十七烷以上都是固體。石油的主要成分是從戊烷到十六烷,但有少量的氣體烴和固體烴溶解在液體里面。石油在礦里因為受到四周的壓力,溶解的氣體烴比較多些;出了礦井,氣體烴就容易逸出。又石油常呈粘糊狀態,寒冷的时候容易凝固,是因為含有溶解的固體烴的緣故。

烴類所以能有這許多種,是因為碳元素原子有跟別種元素原子不同的特性。在普通的化合物里,各元素的原子大多只能跟不同元素的原子相結合。如水的結構式是 $\begin{smallmatrix} H \\ | \\ H-O > O \\ | \\ H \end{smallmatrix}$,硫酸的是 $\begin{smallmatrix} H-O > S < O \\ | & || \\ H-O < O \end{smallmatrix}$ 。即使有同種原子自相結合的,一般也只能有兩個原子相結合,如過氧化氫的結構式是 $H-O-O-H$,或者象氫和氧的分子的結構式是 $H-H$ 和 $O=O$ 。再看看烴類的結構式:

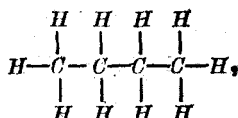
乙烷的結構式



丙烷的結構式



丁烷的結構式

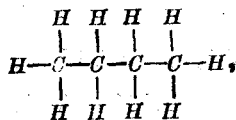


在这些式子里碳原子不但能和氢原子结合,并且能自相结合,自相结合的原子个数还可以有好多个。由于碳原子的这种特性,所以烷烃能有这许多种:从含一个碳原子的甲烷,一直到含七十个碳原子的七十烷。又由于这些烃类的结构式里碳原子一个连一个,就象一条链子,所以也叫链状烃或直链烃。

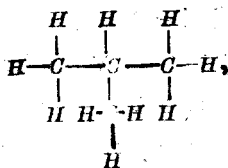
烷属烃又叫饱和烃。为什么叫饱和烃呢?要知道这个道理,我们从化合价谈起。各种元素的原子跟别种元素的原子化合的时候,都有一定的能力,化合价就是表示这种化合的能力的。氢原子的化合能力最小,我们说它是一价的。写化合物的结构式的时候,常用一条短线“—”表示这种化合价,这种符号叫做键。从前面我们写出的水、硫酸、过氧化氢等的结构式可以看出,氢原子都只有一个键,氧原子都有两个键,硫原子的周围有六个键,这就表示氢是一价的,氧是二价的,硫是六价的。又从甲烷的结构式看出,一个碳原子跟四个氢原子结合,可知碳是四价的。在乙烷和丙烷的结构式里,一个碳原子跟三个氢原子或两个氢原子结合,而剩余的键跟别的碳原子互相结合。在这些烷烃的分子里,无论怎样结合,碳原子的四个键都是各得其所的,所以烷烃又叫饱和烃。

石油里含的含碳原子多的烷烃，经炼制分离出来，成一种白色的结晶状态，可以做蜡燭原料，就叫作石蜡。烷属烃又叫石蜡族烃，起源就在这里。含这种烷烃比较多的石油就叫做石蜡基石油。从这种石油炼出来的柴油和润滑油（前面提到过的机器油就是润滑油）要经过特别的脱蜡处理，因为石蜡的存在会使它们在温度不很低的时候就凝固，不适合在寒冷的地方使用。

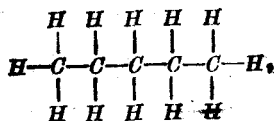
烷烃除了前面说的许多碳原子一个连一个连成一条直链的以外，也有另外的结构形式。用丁烷为例，有四个碳原子连成一条直链的



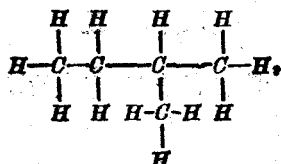
还有三个碳原子连成一条直链，另外一个碳原子却从旁边分出成一个分支的



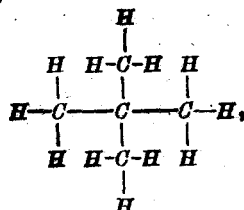
前面一个叫正丁烷，后面一个叫异丁烷。又如戊烷，也有正戊烷



异戊烷



还有一种叫新戊烷



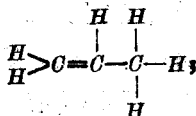
那是从两边分出来两个分支的。几种化合物分子所含的原子种类和个数都相同，可是结构不相同，这种现象叫同分异构现象，这样几种化合物叫同分异构物。异烷烃的大部分性质都和直链烃（正烷烃）不相同。这种异烷烃对于汽油的品质很有关系。从实际使用证明：单含直链烃的汽油在汽车发动机里燃烧不均匀，常发生爆震^①现象；含有直链烃和异烷烃的混合汽油在发动机里燃烧均匀，不常发生爆震现象，特别是异辛烷，抗爆的作用最好。所以讲到汽油的品质，我们就用含异辛烷的百分比做标准来分高低。这个百分比的数值就叫汽油的辛烷值，一般又叫汽油的号数。汽车用的汽油的辛烷值要求在65以上，航空用的汽油的辛烷值要求在87以上，最高的辛烷值有达到100以上的，就是抗爆作用比纯粹的异辛烷还好的。

① 我们常听见有时汽车发动机里发生一种空隆空隆的声音，或感觉汽车机器在一跳一跳，这现象是由于汽油在发动机里燃烧不均匀，就叫爆震现象。

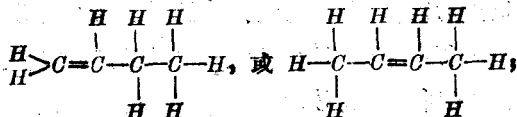
不飽和烴

不飽和烴的第一个代表是乙烯，它的分子式是 C_2H_4 ，結構式是 $\begin{matrix} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{matrix}$ 。把乙烯的結構式和乙烷的結構式对照一下，可以看出，在乙烷里，每个碳原子都連結三个氢原子，而两个碳原子中間只用一个鍵相連結；但是在乙烯里，每个碳原子只連結两个氢原子，而两个碳原子中間用两个鍵相連結。这种結構我們說是有双鍵的結構，碳原子的这种双鍵的結構是不穩固的，好象碳原子的四价沒有滿足，一有机会就容易再跟别的原子相結合，所以这类烴說是不飽和烴。它們的通用公式是 C_nH_{2n} 。

也同烷烴的命名方法一样，比乙烯多一个碳原子的叫丙烯 C_3H_6 ，結構式是



再多一个碳原子叫丁烯 C_4H_8 ，結構式是



以上依此类推。在烯烴的結構式里，总是有一对碳原子是用双鍵相結合的，每种烯烴分子里所含的氢原子个数都比相应的烷烴分子里少两个。不飽和烴还有炔烴和二烯烴等，因为它们跟石油沒有很大关系，就不再叙述了。

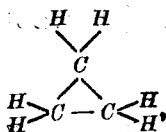
原石油里很少含有烯烃的。在石油炼制的产品里才产生有烯烃。如果汽油、煤油、柴油含的烯烃多了，储藏的时候往往容易和氧气起反应，生成胶质，使用的时候要阻塞发动机的活塞。所以遇到含烯烃多的汽油、柴油，要经过硫酸处理来除去这种烯烃。

含碳原子个数少的气体烯烃，如丙烯、丁烯等，可以用做制备环烷烃的原料。这种烯烃还可以用来跟气体烷烃迭合^①成异辛烷，来增进汽油的辛烷值。它们也容易跟一些别的物质化合来制得酒精、人造橡胶等，所以烯烃是一类很有用的化合物。

环烷族烃或环状烃

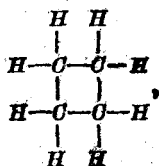
这类烃跟前两类烃有显著不同的结构。

在前两类烃的分子结构里，碳原子都是用链状形式互相结合的，链的两端的碳原子并不互相连接，而环烷烃的分子结构都是成环状的，碳原子是首尾衔接的。例如环丙烷 C_3H_6 的结构式是

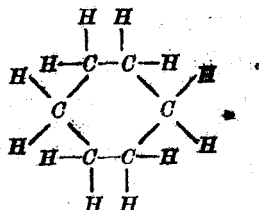


环丁烷 C_4H_8 的结构式是

^① 凡是两个以上的分子直接化合到一起成一个分子，而各原子间的结构形式不变，这种现象叫做迭合。



环己烷 C_6H_{12} 的結構式是

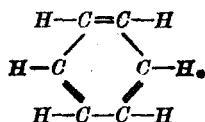


从几种环烷烃的分子式和結構式可以看出,环烷烃和相应的烷烃不但結構形式不相同,而且氢的原子还少两个;但在另一方面,环烷烃和相应的烯烃所含的氢原子个数倒是相同的,但是結構式也不相同。实验証明,烯烃经过一定的化学作用,可以轉变成相应的环烷烃。这种化学作用叫做环化作用。

有些油矿所产的石油里含有大量的环烷烃。实用証明,含有一定比例的环烷烃的汽油在发动机里燃燒很均匀,所以也是高品质的汽油。又环烷烃的存在对潤滑油的品質也起着提高的作用。

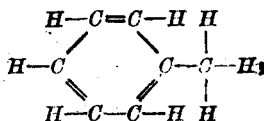
芳香族 烴

芳香族烴和环烷族烴一样,特点是有环狀的結構;但是它們的結構式里有双鍵,所以又和环烷烴有区别。芳香族烴最簡單的代表是苯,它的分子式是 C_6H_6 ,結構式是

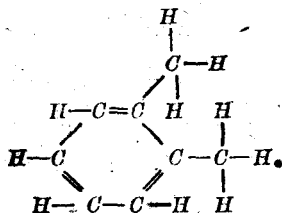


从結構式可以看出,苯的結構和环己烷的結構大致相似。所不同的是在环己烷的結構里每一个碳原子都連結两个氢原子,而碳原子和碳原子間都是用單鍵相結合的;而在苯的結構里每一个碳原子只連結一个氢原子,而每間一个碳原子和碳原子間用一个双鍵相結合。所以芳香族烴实际上是一种不飽和的环狀烴。这种有三个双鍵、由六个碳原子構成的环,叫做苯环。所有的芳香族烴都含有苯环。

最重要的芳香族烴,除苯以外,有甲苯 C_7H_8 ,結構式是



二甲苯 C_8H_{10} ,結構式是



有些油田所产的石油里含有少量的苯和极少量的甲苯、二甲苯,石油經過热裂后的产品里含有的芳香族烴比較多一些。苯、甲苯、二甲苯在普通溫度下都是液体。汽油里如果添加从煤煉焦所得的苯,可以大大地增加它在发动机里的工作