

# 石油炼制基本知识

《石油炼制基本知识》编写小组

石油工业出版社

# 石油炼制基本知识

《石油炼制基本知识》编写小组

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书结合我国炼油厂生产实际，较全面和系统地介绍了石油炼制的基本知识，主要内容包括：石油及其产品的组成和性质；石油产品应用和质量指标；燃料油、润滑油、润滑脂、石蜡、沥青和油焦等的生产原理和设备。另外，还简要介绍了石油化工综合利用、炼油厂环境污染的防治。

本书较通俗易懂，适合有关单位干部和工人阅读，也可供技术人员参考。

## 石油炼制基本知识

《石油炼制基本知识》编写小组

（根据石油化学工业出版社纸型重印）

石油工业出版社出版

北京安定门外外馆东后街甲 36 号

北京通县建新印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168 毫米 1/32 开本 7 3/8 印张 194 千字印 20,561—28,560

1977 年 9 月新 1 版 1983 年 9 月北京第 4 次印刷

书号：15037·2041 定价：0.63 元

# 目 录

<b>第一章 概述</b> .....	1
第一节 石油的化学组成 .....	1
第二节 石油的物理性质 .....	9
第三节 原油的分类 .....	13
第四节 石油产品类别 .....	15
第五节 炼油工艺 .....	16
第六节 炼油设备 .....	20
第七节 炼油厂的类型 .....	22
<b>第二章 原油的蒸馏</b> .....	24
第一节 原油蒸馏的基本知识 .....	24
第二节 原油蒸馏前的预处理 .....	30
第三节 常减压蒸馏工艺 .....	32
第四节 常减压蒸馏装置主要设备 .....	34
第五节 常减压蒸馏装置的技术改进 .....	49
<b>第三章 燃料油的应用及其质量要求</b> .....	55
第一节 汽油 .....	55
第二节 喷气燃料 .....	59
第三节 柴油 .....	60
第四节 灯用煤油 .....	62
第五节 重油 .....	63
<b>第四章 燃料油生产工艺</b> .....	65
第一节 热裂化 .....	65
第二节 催化裂化 .....	69
第三节 加氢裂化 .....	85
第四节 焦化与减粘裂化 .....	92
第五节 催化重整 .....	99

第六节	气体分馏、烷基化与叠合 .....	113
<b>第五章</b>	<b>燃料油的精制与调合工艺 .....</b>	<b>120</b>
第一节	电化学精制 .....	120
第二节	加氢精制 .....	123
第三节	汽油、煤油脱硫醇 .....	124
第四节	燃料油的添加剂与调合 .....	128
<b>第六章</b>	<b>润滑油的应用及质量要求 .....</b>	<b>131</b>
第一节	汽油机油与柴油机油 .....	132
第二节	机械油 .....	134
第三节	压缩机油、汽轮机油、冷冻机油与汽缸油 .....	134
第四节	齿轮油 .....	135
第五节	液压油 .....	136
第六节	电器用油 .....	137
<b>第七章</b>	<b>润滑油生产与调合工艺 .....</b>	<b>139</b>
第一节	溶剂精制 .....	140
第二节	溶剂脱蜡 .....	149
第三节	丙烷脱沥青 .....	155
第四节	白土精制 .....	159
第五节	润滑油加氢 .....	161
第六节	润滑油添加剂与调合 .....	165
<b>第八章</b>	<b>润滑脂的生产 .....</b>	<b>169</b>
第一节	原料 .....	169
第二节	生产工艺 .....	171
第三节	结构和流动性 .....	175
第四节	分析检验 .....	176
第五节	分类和应用 .....	179
<b>第九章</b>	<b>石蜡、沥青与硫磺的生产 .....</b>	<b>182</b>
第一节	概述 .....	182
第二节	冷榨脱蜡、尿素脱蜡与分子筛脱蜡 .....	184
第三节	蜡脱油、脱色与成型 .....	188
第四节	氧化沥青 .....	192
第五节	气体脱硫与硫磺回收 .....	193

<b>第十章</b>	<b>石油化工综合利用</b> .....	<b>198</b>
第一节	石油化工原料及其生产 .....	198
第二节	石油化工主要产品及其生产方法 .....	203
<b>第十一章</b>	<b>炼油厂环境污染的防治</b> .....	<b>208</b>
第一节	炼油厂污水的处理和利用 .....	208
第二节	炼油厂废气的处理和利用 .....	218
第三节	废渣的处理和利用 .....	221
第四节	噪声的防治和绿化 .....	224
<b>附录:</b>	<b>炼油装置简介</b> .....	<b>227</b>

# 第一章 概 述

地下开采出来的石油，未经加工前，叫做原油。从原油中提取各种燃料油、润滑油、石蜡、沥青等产品的生产过程，通常叫石油炼制。要了解石油炼制的全部生产过程，首先需要知道与石油炼制有关的石油的化学组成、物理性质，以及炼厂的组成等基本知识。

## 第一节 石油的化学组成

从外表看，石油是一种油状的液体，但是它和日常遇到的动植物油的成分是迥然不同的。

### 一、石油的主要成分是烃类有机物

世界各地所产的石油不尽相同，但无论何种原油或石油产品，其主要成分都是碳（C）氢（H）两种元素。

在石油中，碳氢两种元素总含量平均为 97~98%，也有到 99% 的；同时，还含有少量的硫（S）、氧（O）、氮（N），这三种元素含量一般不超过 1%，但某些石油含硫量可达 5% 左右。此外，在石油中还发现有极微量的氯、碘、磷、砷、钠、钾、钙、铁、镍、钒等元素。

上述各种元素并非以单质出现，而是相互以不同形式结合成含碳元素的化合物存在于石油中。由于习惯上把含碳化合物叫有机物，所以说，石油是一种有机物。

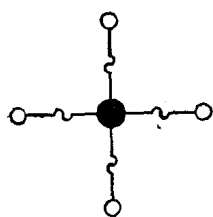
虽然石油中所含的有机物十分复杂，随产地又有变化，但基本上是由碳、氢组成的一类化合物；通常把碳氢化合物简称为烃。“烃”字读作“听”，是由碳字的声母和氢字的韵母拼成的。

#### 1. 烃类的分子结构

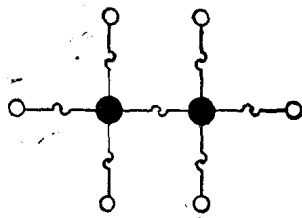
烃类有机物的分子中各个原子是以一定化合能力——也叫化

合价相结合的。因此，烃类分子中碳氢两原子的结合方式有一定的规律。例如，碳原子化合价是4，氢原子化合价是1，那么一个碳原子可和四个氢原子相结合这就是最简单的烃类——甲烷。这种结合关系可用下图做比喻。图中●、○分别代表碳、氢原子，每个钩子代表化合价的数目。碳原子化合价是4，相当于有4个钩子，氢原子化合价是1，相当于有1个钩子。

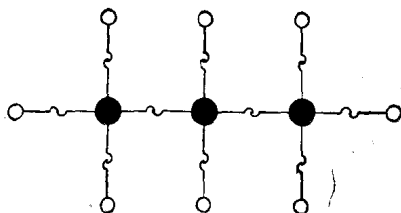
在有2个以上碳原子的烃分子中，碳原子还可以相互结合，如乙烷、丙烷。



甲烷



乙烷

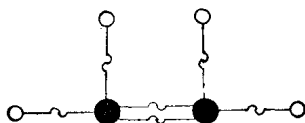


丙烷

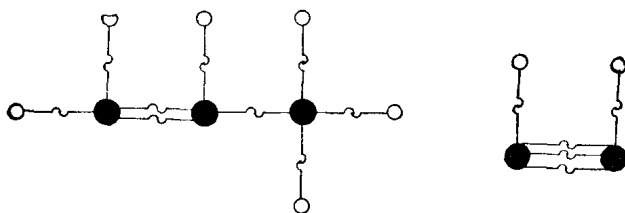
任何一个化合物的分子中，原子化合价是不允许空着的，也就是它必须连着其它原子。由于碳原子化合价是4，即相当有4个钩子，当分子中氢原子数目不能满足碳原子需要时，根据氢原子的多少，碳原子就会相互连接，形成二对钩子或三对钩子，如乙烯、丙烯、乙炔。

为了书写方便，可将以上图形用元素符号和短线“—”表示为：



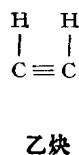
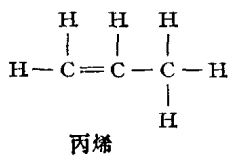
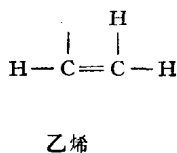
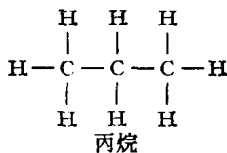
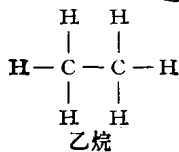
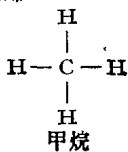


乙烯



丙烯

乙炔



也可以简写成下式:

甲烷 $\text{CH}_4$ ; 乙烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ ; 丙烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ;

乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ; 丙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ; 乙炔 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 。

这种式子不仅表明了一个烃分子的元素种类和原子数目,而且还能表示它们相互结合的关系,因此叫分子结构式。分子结构式中原子间的短线代表原子间结合的化合价,也叫化学键(音建)或价键。碳原子间画一条短线的叫一价键,画两个短线的叫

二价键，画三个短线的叫三价键。

从上式看出，当烃类分子中只有一个碳原子时，它和氢原子只能有一种结合方式，形成一种化合物。如果烃分子中有两个碳原子时，它和氢原子就会有三种结合方式，形成三种化合物，即乙烷、乙烯和乙炔。随着碳原子数目的增多，就会有多种分子结构。

由于烃类分子中原子数目的不同，碳和氢原子结合方式的差别，就使得烃类化合物多到难以想象的程度。这正象用砖瓦可以盖成许许多多形状不同的房屋一样。

## 2. 石油中的烃类

石油中究竟有多少个烃，至今尚无法说明，但通过大量的研究，发现各种石油或石油产品基本上由四类烃组成，即烷烃、环烷烃、芳烃和烯烃。这四类烃又因分子中原子数目的不同，包括了许多性质相近的所谓同系物。现就这四类烃的特点和性质说明如下：

### (1) 烷烃

烷烃分子结构特点是：分子中各个碳原子用单键连接成链状，而每个碳原子余下的化合价都与氢原子相连接，因此把这类化合物叫做烷烃。“烷”读“完”，表示碳原子上没有空闲着化合价，都被氢原子占完了或饱和了，因此，烷烃也叫饱和烃。

烷烃分子中各个碳原子可连接成直链状，也可能在直链上带有一些支链。通常把直链烷烃叫正构烷，把带支链的烷烃叫异构烷。

烷烃的命名是按分子中碳原子数目以天干（10以上用数目）来表示，只有一个碳的烷烃叫甲烷（ $\text{CH}_4$ ），两个碳的叫乙烷（ $\text{C}_2\text{H}_6$ ），三个碳的叫丙烷（ $\text{C}_3\text{H}_8$ ），四个碳的叫丁烷（ $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ），十一个碳的叫十一烷（ $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ ）等，依次类推。

通常还把较烷烃分子少一个氢原子的原子团叫做烷基（常用R表示）。例如，甲烷（ $\text{CH}_4$ ）分子中分出去一个氢原子，下余的“ $-\text{CH}_3$ ”叫甲基。同样，乙烷（ $\text{C}_2\text{H}_6$ ）分子中分出去一个氢

原子，下余的“ $-C_2H_5$ ”叫乙基等等。

由于分子中碳、氢原子数目的不同，烷烃的同系物之间的性质就有差异。在常温下，分子中含有1~4个碳原子的是气体；5~15个碳原子的是液体；16个碳原子以上的是蜡状固体。

烷烃化学性质很不活泼，不易和其它物质发生反应，但较大分子的烷烃可与发烟硫酸作用。把大分子烷烃加热到 $400^{\circ}C$ 以上时，可以裂解成为几个小分子烃。

### (2) 烯烃

烯烃分子结构和烷烃相似，即直链或直链上带有支链，和烷烃不同的是烯烃分子结构式中碳原子间有双价键。当分子中碳原子数目相同时，烯烃分子中氢原子较烷烃少，碳原子的化合价不能完全和氢相结合，彼此连结成双键，所以叫烯烃或不饱和烃，意即氢原子稀少或碳原子化合价没有被氢饱和。有的烯烃分子中氢原子更少，分子中有两对碳原子间有双键结合，叫做二烯烃。

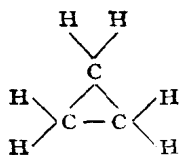
烯烃的命名法与烷烃相似。如含两个碳原子的烯烃叫做乙烯( $C_2H_4$ )，三个碳原子的烯烃叫做丙烯( $C_3H_6$ )，四个碳原子构成的烯烃叫做丁烯( $C_4H_8$ )，丁烯分子中有两个双键时，就叫丁二烯( $C_4H_6$ )等等。

烯烃的同系物，在常温下，分子中含有2~4个碳原子的是气体，5个碳原子以上的是液体，高分子烯烃是固体。

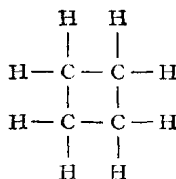
烯烃分子有双键结合，碳原子化合价没有和氢原子完全结合，这就有能力和其它元素相结合，所以烯烃化学性质很活泼，可与多种物质发生反应。例如，在一定条件下可加氢转化为烷烃，小分子烯烃还能相互叠合成为大分子烃，这一反应就叫烯烃的叠合反应。

### (3) 环烷烃

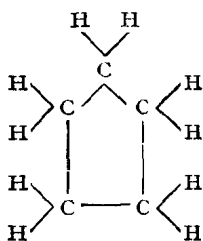
环烷烃分子结构和烷烃或烯烃有明显的不同。分子中碳原子连接成环状，所以叫环烷烃；在环状的结构上也可能带有一个或数个直链（即侧链）。以下列举几种环烷烃的分子结构式：



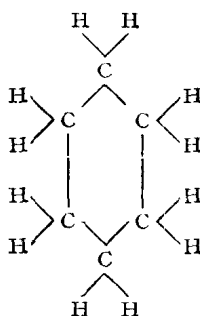
环丙烷



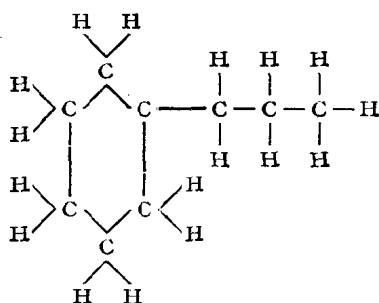
环丁烷



环戊烷



环己烷



丙基环己烷

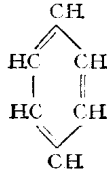
环烷烃性质与烷烃相近，但稍活泼，在一定条件下，环己烷可从分子中脱掉氢原子转化成为苯；高温可使环烷烃的环状结构断裂，生成烷烃和烯烃。


#### (4) 芳烃

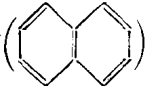
这一类化合物最初是由天然树脂、树胶、香精油中提炼出来的，具有芳香气味，所以把这类化合物叫做芳香烃，简称芳烃。苯是芳烃中最简单的一个，可作为代表。芳烃都具有苯的结构，但

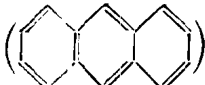
并不都有香味。

苯是由六个碳原子和六个氢原子组成的环状化合物，分子式是 $C_6H_6$ ，分子结构式如下：



为了书写简便，常将苯写作（也叫苯环）。较复杂的芳

烃不只含一个苯环，如萘有两个苯环)，蒽有三个苯环

。含有数个苯环的芳香烃一般叫多环芳烃，含有很多个苯环的芳烃叫稠环芳烃。

芳烃较烷烃性质稍活泼，可和一些物质发生化学反应。例如苯与浓硫酸作用生成苯磺酸；在一定条件下，苯加氢可转化为环己烷。


以上四种烃类在石油中的分布变化较大，除极少地区所产的石油中含有微量烯烃外，大多数石油是没有烯烃的，但石油经过高温加工后会产生烯烃。此外，利用油母页岩制得的页岩油中通常含有相当数量的烯烃。

## 二、石油中的非烃类有机物

石油的主要成分是烃类有机物，此外，还含有相当数量非烃类有机物，这类化合物的分子中除碳氢元素外，尚有硫、氧、氮等元素，其含量虽然很少，但对石油产品是有害的，需要除去。如果将它们进行适当处理，综合利用，还可变害为利，生产一些有用的化工产品。例如，从石油气中除硫的同时，又可回收硫磺。

以下分别介绍主要非烃类有机物的组成及其对油品的影响：

### 1. 含硫化合物

石油中含硫化合物有：硫醇（RSH）、硫醚（RSR）、二硫化物（RSSR）和噻吩（)等。在石油的某些加工产物中还会有硫化氢。

硫化物的主要危害是：（1）对设备管线有腐蚀性。有些硫化物如硫醚、二硫化物等，本身对金属并无作用，但受热后会分解生成腐蚀性较强的硫醇与硫化氢，特别是燃烧生成的二氧化硫腐蚀性更强。（2）有臭味，污染大气，对人体有害；当空气中含有0.00001毫克/升的硫醇即可嗅到。（3）可使油品某些应用性能变坏。



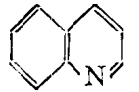
### 2. 含氧化合物

主要有环烷酸、酚类；其次，还有微量脂肪酸。这类化合物通称有机酸。在炼油生产中常把环烷酸和酚叫做石油酸。

纯的环烷酸是一种油状液体，有腐蚀性。

酚类化合物分子结构最简单的是苯酚，也叫石炭酸，有强烈的气味，能溶于水。石油中也含有分子复杂的酚。酚类化合物有腐蚀性。

### 3. 含氮化合物

主要有吡咯（)、吡啶（)、喹啉（)和胺（RNH<sub>2</sub>）类等。

当油品中含有氮化合物时，贮存日期稍久，就会使颜色变深，气味发臭。

### 4. 胶状物质

大多数石油中含有深褐色或黑色胶粘的东西，按其性质可分为胶质和沥青，都是由碳、氢、氧、硫和氮等元素组成的多环复杂化合物。它们在高温时易转化为焦炭。

石油中非烃类有机物的含量和组成因产地而异。多数石油的含硫（元素）量小于1%，重质石油中含硫较多。一般石油含氧化物和含氮化物较少，其影响不如硫化物大。一般轻质石油含胶状物质较少，通常小于4~5%；但在重质石油中可达20%以上，甚至更多。

从上述介绍可以看出：石油是以烃类有机物为主，还包含一定数量非烃类有机物的复杂混合物。

了解石油的化学组成这一基本特征，再根据它的物理性质及实际需要，就可以确定合理加工石油的途径。

## 第二节 石油的物理性质

石油的物理性质是评价其质量的主要指标。例如，当加工一种原油前，先要测定它的各种性质，象沸点范围（馏分）、比重、粘度、凝点、闪点、残炭、含硫量等；这叫做原油评价试验。根据原油评价才能确定原油的合理加工方案。

石油的物理性质与化学组成有关。由于石油组成十分复杂，因此其性质与纯化合物不同，是所含各种成分的综合表现。

### 一、颜色与气味

从地下开采出来的石油大多是黑色或深棕色，但也有透明或黄色的，常常有绿色或兰色萤光，具有特殊的气味。含胶质和沥青越多的石油，颜色越深，气味越浓；含有较多的硫和氮化合物时，气味较臭。

### 二、沸点与馏程

水加热后会变成蒸汽，这一现象叫做汽化。在常压下，水加热到100℃时，就会出现沸腾现象。任何液体当达到足够高的温度时都会发生沸腾现象。沸腾时的温度叫沸点。

沸点与液体的组成及大气压有关。纯的液体在一定的大气压下，其沸点是恒定的。

石油的成分极其复杂，每一种成分各有其沸点。生产中是把原油分为几个不同的沸点范围加以利用的。例如，原油中沸点范

围在  $40\sim 205^{\circ}\text{C}$  的组分作车用汽油， $180\sim 300^{\circ}\text{C}$  的组分作灯用煤油， $250\sim 350^{\circ}\text{C}$  作柴油， $350\sim 520^{\circ}\text{C}$  作润滑油， $>520^{\circ}\text{C}$  的组分作重质燃料油。

为了了解原油中各不同沸点范围的组成，常用一种仪器叫实沸点蒸馏装置（对石油产品常用恩氏蒸馏装置）在实验室进行测定。将原油放入该仪器中蒸馏，即经过加热、汽化、冷凝等过程。此时，原油中低沸点组分首先蒸发出来，随着不断提高蒸馏温度，高沸点组分相继蒸出，蒸馏时馏出的第一滴油品的温度叫初馏点，蒸馏到最后达到气体的最高温度叫干点（或叫终馏点）。在一定温度范围内蒸馏出的油品叫馏分，每个馏分的初馏点和干点叫做该油品的馏程；也可以测定在不同的蒸馏温度下原油馏出物的重量。馏分与馏程或蒸馏温度与馏出量之间的关系叫原油的馏分组成。

根据原油的馏分组成，就可大致判断其产品的分布和产率。

### 三、比重

某物质重度与水的重度之比值叫做该物质的比重。重度是单位体积物质所具有的重量。若  $20^{\circ}\text{C}$  时测定某石油重度是  $0.85$  克/厘米<sup>3</sup>，则该石油在  $20^{\circ}\text{C}$  时， $1$  厘米<sup>3</sup> 体积的重量是  $0.85$  克。比重是个没有单位的数值。石油的比重，通常是指石油在  $20^{\circ}\text{C}$ （或  $60^{\circ}\text{F}=15.6^{\circ}\text{C}$ ）与同体积水在  $4^{\circ}\text{C}$ （或  $15.6^{\circ}\text{C}$ ）时重量之比值，常以  $d_{4}^{20}$ ， $d_{15.6}^{15.6}$ ， $d_{15.6}^{15.6}$  表示。

比重的另一种表示方法是比重指数，也叫“API”度（°API），多用于英美等国家。

石油的比重与其组成有关。由于胶质和沥青的比重较大（约为  $1.01\sim 1.07$ ），所以石油中胶状物质含量越多，比重越大。当沸点范围相同时，含芳烃越多，比重越大；含烷烃越多，比重越小。

通常石油比重约在  $0.65\sim 0.98$  之间，大于  $1$  的石油很少见。

比重是评价石油质量的主要指标。在生产中根据比重和石油的体积就可计算其重量，也可以通过比重和其它性质判断原油



(或石油产品)的化学组成。例如,“特性因数”就是根据比重和沸点组合成的复合常数,常用来判断石油的化学组成。

各类烃的特性因数不同。烷烃最高,环烷烃次之,芳烃最低。因此,含烷烃多的石油特性因数较高,可达12以上;含有多量环烷烃或芳烃的石油,其值近于10;一般石油的特性因数在9.7~12.7之间。

从表 1-1 可以看出,我国大庆、胜利、玉门等原油中烷烃含量较高。

表 1-1 我国几种原油的特性因数

产 地	大 庆	胜 利	玉 门
特 性 因 数	12.6	12.05	12.3

#### 四、粘度

粘度是指液体粘稠的程度。它和液体流动时分子间的阻力大小有关,所以,粘度实质上表明了液体流动时分子间的摩擦阻力。

粘度的大小随液体组成、温度与压力不同而异。粘度随温度变化的性质叫粘温性能。

粘度的大小可用动力粘度与运动粘度表示。假设液体中两液层相距1厘米,其面积各为1厘米<sup>2</sup>,相对移动速度为1厘米/秒时所产生的阻力叫动力粘度,单位是克/厘米·秒。1克/厘米·秒叫1泊,百分之一泊叫厘泊。动力粘度与同温度下该液体密度之比值叫运动粘度,单位是厘米<sup>2</sup>/秒。1厘米<sup>2</sup>/秒叫1沱,百分之一沱叫厘沱。

石油的粘度随其组成不同而异,含烷烃多的石油粘度较小;含胶质、沥青多的石油粘度较大。一般说来,同一石油中馏分沸点越高,粘度越大。

无论何种石油,随着温度的增高,其粘度将相应降低。