

石油工业概論

下 册

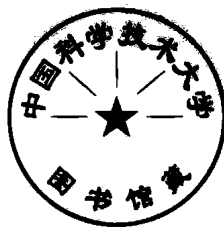
北京石油学院編著

石油工业出版社

石油工业概論

下 册

北京石油学院編著



石油工业出版社

石油工业概論下冊共包括石油煉制、人造石油和儲運三篇。在石油煉制一篇中討論了石油的組成及其性質，原油的蒸餾、裂化及其產品精制；在人造石油一篇中先介紹了人造石油用的原料，人造石油的各種製造方法，水煤氣和氫氣的製造；另外還介紹了人造原油的加工，副產品的回收和固體燃料的綜合利用；在儲運方面介紹了輸油輸氣用管子，管路中油氣的輸送，輸油站和輸氣站的布置及其工藝流程；另外還討論了各種類型油庫的業務、裝卸設備、水陸運輸工具和油罐，最後還談到了防止油品的損耗和防火措施等。

本書所介紹的內容比較全面，淺顯易懂，適合全國各地有關石油工業領導幹部、一般管理幹部以及工人閱讀，也可供石油工業各院校師生參考。

參加本書編寫的有左簡笙、齊曾度、朱亞傑、戴衡、林世雄、史濟羣、范耀華、瞿福真、顧伯鏞、馬福林、張英、湯楷孫、鮑沖、姚光鎮、嚴大凡和郭光臣等同志。

統一書號：15037·872

石油工业概論

下冊

北京石油學院編著

石油工業出版社出版（社址：北京六鋪炕石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第088號

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

850×1168 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張7 $\frac{1}{2}$ * 162千字 * 印1-4,000冊

1960年6月北京第1版第1次印刷

定價（10）1.00元

目 录

第四篇 石油煉制

引言	1
第一章 石油的組成及其性質	2
第1节 石油的組成及其意义	2
第2节 石油和油品的物理性質	7
第二章 原油的蒸餾	10
第1节 石油煉制前的准备工作	10
第2节 石油的蒸餾	12
第三章 石油的裂化	27
第1节 热裂化	27
第2节 焦炭化	30
第3节 催化裂化	35
第四章 气体烴的加工	42
第五章 石油产品的精制	45
第1节 輕質油的精制	45
第2节 潤滑油的精制	49
第六章 潤滑脂的制造	60

第五篇 人造石油

引言	62
第一章 人造石油工業的原料——煤、 油母頁岩、天然氣	63
第1节 原料的理化性質	64
第2节 原料的選擇及預处理	67
第二章 人造原油的制备	69
第1节 煤及油母頁岩的低溫干餾	69

第2节	煤的高温干馏	81
第3节	植物性原料的低温干馏	84
第4节	用水煤气合成人造石油	85
第5节	用高压加氢方法制取人造石油	93
第三章	水煤气制造及氢气制造	98
第1节	水煤气制造和氢气制造与人造石油工业的关系	98
第2节	水煤气的制造方法	99
第3节	氢气的制造方法	106
第四章	人造原油的加工以制取汽油、煤油、 柴油及润滑油	108
第1节	頁岩油的加工	109
第2节	煤焦油的加工	112
第3节	合成油的加工	115
第4节	植物性原焦油的加工	117
第五章	副产品的回收和含酚污水的处理	117
第1节	氨及吡啶碱的回收	118
第2节	气体的脱硫及硫的回收	122
第3节	含酚污水的处理	127
第六章	固体燃料的综合利用	129
第七章	石油炼厂的安全技术	135

第六篇 儲 运

引言	143
第一章 油、气的輸送	144
第1节 石油运输方法及其比較	144
第2节 輸油輸气管路	145
第3节 管路中輸送油品	153
第4节 高粘度和高凝固点的原油的管路輸送	159
第5节 管路中輸送气体	161
第6节 輸油站	163

第7节	压气站	169
第二章	油庫	172
第1节	油庫的类型及其業務性質	172
第2节	油庫中油品的裝卸	176
第3节	儲油罐	183
第4节	油品的損耗	195
第5节	油品的灌裝和桶油的儲运	204
第6节	油品的計量	213
第7节	油庫的安全和消防技术	216

第四篇 石油煉制

引 言

石油煉制所討論的是：如何將石油加工，以生产各种产品的工艺問題和生产工艺的理論問題。

在石油加工上主要的問題，不仅要不断地提高加工收率，而且还要使石油产品質量和品种能滿足国民經济各部門在使用上的各种不同要求。为了达到这一要求，就需要对石油作詳細的研究，这是石油煉制一切工作的出發点。所以我們在本篇中首先談到的是石油的組成及其性質。

为了生产国民經济各部門对石油产品使用上的各种要求，我們也需要仔細了解使用时对于产品的要求是什么，以及产品的化学組成和使用之間的关系是什么，本篇提出一些主要产品的規格。

當我們知道了产品的要求、原油的性質以后，中心的問題就是要通过什么途徑，什么样的生产过程來滿足这些要求。这些过程包括原油的蒸餾方法、热裂化方法、催化加工方法、以及輕質油品例如汽油、煤油、柴油等的精制方法；重質油品例如潤滑油的精制与脫蜡等过程。在这些过程中，我們敘述了过程的目的，采用的設備和流程，以及簡單的操作方法。

在煉制过程中，也会产生許多有用的气体、这些气体与天然气一道，是现代化学工業的主要原料，可以制出橡膠、汽油、人造纖維等一些物質，所以在石油煉制这一部分中，也討論了一些

原料气的分离問題，以及制取汽油等过程。

此外，我們也应当了解，生产过程是随社会物質文化水平的提高，而随时在变动的，因此每一个过程都是在一定的社会經濟条件下出現的。所以只有在一定的生产条件下，某种生产过程才是最合理的。因此，我們在本篇中还介紹了一些比較簡單的方法，同时也叙述了大型企業的操作方法，并指出了一些發展方向。

这部分的目的主要是天然石油加工的一般介紹，所以欲了解各个过程的詳細情形，还得参看有关專門書籍。

第一章 石油的組成及其性質

石油从油井內取出来以后，輸送到煉油厂內，經過煉制加工，就可以得出合用的产品来，例如汽油、煤油、柴油、各种机器用潤滑油等。在介紹各种煉制方法以前，首先要弄清石油究竟是什么东西？

第 1 节 石油的組成及其意义

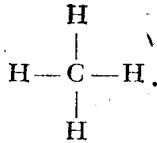
石油不是一种單純的化學物質。若是我們对于石油进行元素分析，就会發現石油主要是由碳及氫元素組成的。其中碳元素含量为 83—87%，氫元素含量为 11—14%，其余尚含有一些氧、硫及氮，但其总量不过 6—7%。

碳同氫化合物所成的化合物，在化学上称为碳氫化合物或簡称烃。石油中所含的烃类，有好几百种，至今尚無人能够一一鑑定出来，然而我們却可以把它們約略地分为四大类：

(1) 烷屬烃或石蜡烃：

烷屬烃的最簡單的化合物叫做甲烷。它的分子式是 CH_4 ，結

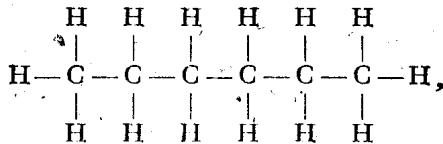
構式为:



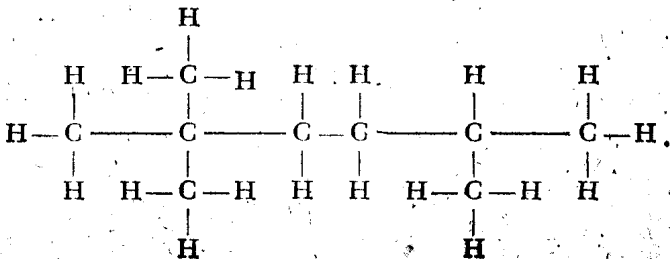
甲烷以及乙烷、丙烷、丁烷在普通溫度下都是气体，而从戊烷到十六烷是液体，十七烷以上都是固体（例如石油中的石蜡及地蜡）。而从石油煉得的汽油及煤油，它們的主要成分是从戊烷到十六烷，当然也可能有少量的气体烃和固体烃溶解在这些液体里面。

根据上面所說的情形，从石油分出来的汽油或煤油等，就含有非常多的化合物，除了可能含有上述烷烃以外，尚可含有其他烃类。这些成分各有一定的沸点，因此汽油就没有一定的沸点，我們只能說它的沸点是从某一溫度到某一溫度，在石油工業上称这种具有一定沸騰范围的物質称为馏分，例如汽油馏分，煤油馏分等，不过在商業上只称为汽油和煤油。

上述烃类的構造型式是像一条鏈子样，例如正己烷就具有下列的鏈狀結構式：



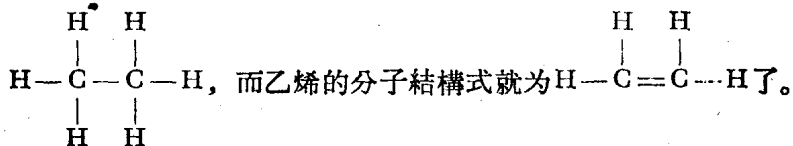
所以我們又称其为直鏈烃类化合物。但是烷烃类也有产生支鏈的，例如：



这类化合物，我們称为異構烴类。根据支鏈的地位以及形式不同，所以可能生成的种类很多，例如癸烷的異構物，从化学的理論上看，就可能有75种之多，不过这些異構物，不一定会一都含在石油中。

(2) 不飽和烴或称烯烴:

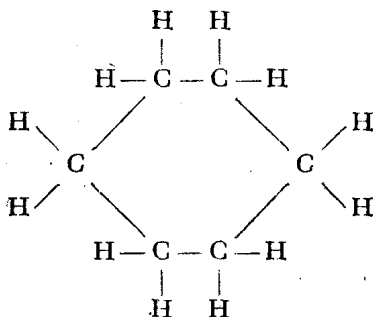
上述烴类的各个碳原子之間，只有一个鏈联接，在化学上称为飽和烴类或烷烴类若各碳原子之間，是由双鏈或三鏈来联接，則我們称它們为不飽和烴。例如乙烷的分子結構式为



烯烴在天然石油中的含量極少，它們主要存在于石油蒸餾和分解（裂化）后的产品中。烯烴的化合性很强，很容易被氧化，在有磷酸或硫酸存在时，即能起叠合作用，而構成具有大分子量的化合物。

(3) 环烷烴:

环烷烴的分子結構都是环狀的，碳原子的首尾能够銜接，例如环己烷的結構为:



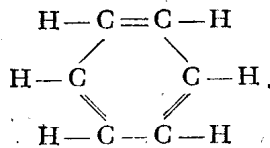
从上式看出：环烷烴和相应碳原子数烯烴所含的氢原子个数相同，可是結構不一样，一个是鏈狀，一个是环狀。从化学实验

上，我們也可以使烯烴經過一定化學作用轉變成相應的環烴，這種化學作用叫做環化作用。

石油中所含的環烴種類也很多，蘇聯學者馬爾科弗尼可夫對於石油中的環烴作過很多的研究工作，現在大致可以說：在石油的輕質餾出物中，其環烴主要為環戊烴及環己烴的同系物，但在較高沸點的石油餾分如在潤滑油中，其環烴大多為二環或多環的化合物。

(4) 芳香烴：

芳香烴和環烴一樣，也具有環狀結構，不過它的結構式內有雙鍵，所以和環烴是有區別的。最簡單的芳香烴是苯，它的結構式是：



此外石油中尚可含有甲苯、二甲苯以及苯的高級同系物，在較高沸點的餾分中，尚可有萘、蒽等及其同系物。不過各種石油所含芳香烴量是很不一致的。有些含芳香烴量很高，但另一些含量卻較少。

上述各類化合物含在石油中，直接影響了所煉得餾分產品的品質。例如高級直鏈烴的凝固溫度很高，若是油中含有它時，就可以造成油品輸送困難，對於要求低凝固點的油品來說，就不適合了。可是在另一方面，液體直鏈烴卻能使柴油在汽缸中如期爆燃，並且工作平穩，所以它可以是柴油的有用成分。異構烴類在飛機或汽車等汽化器式發動機中，具有很好的抗爆性能，所以常常是汽油的不可缺少的組分。環烴對石油產品的影響也很大，它存在於汽油或煤油中，比石蜡烴的抗爆性要好，在潤滑油中，某些環烴能使潤滑油的粘度隨溫度變化而變化很

小，这样就可保証摩擦部件在高溫及低溫时都有适当的潤滑，同时它的凝固点也較低。芳香烴也能使汽油的抗爆性提高，可是它却能使柴油的燃燒性能变坏，同时煤油中若含有芳香烴过多，也常常使煤油点灯时發生黑煙。

石油中的含硫化合物主要是噻吩、硫醇、硫化氫和元素硫。通常石油中的硫化物含量，是随着馏分沸点的升高而增加的。在蒸餾或其他加工时，其中有相当一部分会分解成为硫化氫，它对于設備会造成严重的腐蝕，所以煉制含硫石油时，應該有些抗腐蝕的特殊措施。

含氧化合物的主要成分是环烷酸，它对金屬有侵蝕作用；此外石油中尚含有的膠質及瀝青質，也是含氧、硫、氮的化合物。后者在加工过程中容易結焦，同时成品中若含有这些物質时，在氧化过程中容易生成炭渣，并会在設備或机器表面上結焦，所以應該將其除去。

含氮化合物，有的有腐蝕性，同时也是構成膠質的主要成分，所以也應該从油品中除去。

从以上情形看，我們知道石油中的成分非常复杂，同样由石油井中取出的石油，其組成都可相差很大，就是同一油田所出的石油，上層石油同下層石油的組成也可以不一样。此外，把同一石油蒸餾，各个沸点所出产品的組成也全不一样。例如我国克拉玛依原油，根据我国石油科学研究院的研究：其初餾点到 200°C 餾分的組成变更情形为：

	烷 烴	环烷烴	芳香烴
初餾点—60°C	97.1	2.9	-
60—95°C	84.1	12.9	3.0
95—122°C	61.4	34.3	4.3
122—150°C	50.0	42.5	7.5
150—200°C	35.5	56.8	7.7

石油組成雖說如此複雜，然而根據各個使用石油產品的特殊要求，我們可以提煉出適合各種需要的產品來，以便滿足國民經濟的需要。我國到1958年，已煉出了110種產品，這說明石油的功用是偉大的，這些產品大致可以分為下列八類：

(1) 燃料：例如航空汽油、車用汽油、拖拉機用煤油、噴氣式飛機用煤油、柴油、及鍋爐燃料等。

(2) 照明用煤油。

(3) 溶劑油：例如橡膠溶劑、假漆溶劑、植物油種子抽提溶劑等。

(4) 潤滑油：例如錠子油、機械油等工業潤滑油；航空潤滑油、拖拉機潤滑油及柴油機油等內燃機潤滑油；汽缸油，瓦波油等蒸汽機潤滑油、變壓器油及透平油等特種用油。

(5) 固體烴及半固體烴：例如石蠟和地蠟、凡士林等。

(6) 石油瀝青。

(7) 有機酸及其鹽類，例如石油磺酸和環烷酸皂。

(8) 其他各種石油產品，例如潤滑脂、石油焦、碳黑等。

第 2 节 石油和油品的物理性質

任何化學純的單體物質，都有一定的物理性質，例如純水在大氣壓下的沸點為 100°C ，冰點為 0°C ，在 4°C 時的密度為 1 克/厘米³。

前面已經說過：石油不是一種單純物質，而是由許多不同成分的烴類組成的複雜混合物，所以石油的物理性質，是隨成分的不同而改變的。然而從經驗中，我們也可知其大致範圍（精確的數值要根據油田中所產原油的性質從有關資料中查得）。知道這些範圍，對於確定產品品質、選擇加工途徑都是有好處的。

色澤：石油是一種稠粘液體，呈褐紅色以至黑色，其中瀝青及瀝青質含量愈多，顏色愈深。而油品精製程度愈深，顏色愈淺。

粘度：粘度可以決定液体的稠厚程度。一般說來，凡含汽油成分很多而膠質很少的石油，粘度比較低，而含潤滑油較多的石油，粘度比較大；同時油品沸點愈高，粘度也愈大；在同一沸點範圍內，含烷烴多的，粘度要小些，而含環烷烴多的粘度最高，含芳香烴居中。

在油品使用上，粘度與摩擦部件的液体潤滑有關，這就是說：潤滑油的粘度選用適當，它就能在機器的操作條件下，造成摩擦部件上的適當油層，避免金屬直接摩擦，以致減短機器的使用年限；除此以外，粘度尚與摩擦零件的冷卻，活塞環在汽缸中的密封，和發動機的易于啟動等有關，所以粘度是油品的一項重要性質。工業上表示粘度的單位，多用沱；百分之一的沱，稱厘沱。例如10號車用機油，就表示這種機油在100°C時，粘度為10厘沱左右。商品上表示粘度的方法，用所謂恩氏粘度計來測定。這種粘度計是用來測定一定體積的油在恩氏粘度儀器內流出的時間，並再在同儀器中測定同體積純水流出的時間，然後根據這兩個時間，來求其比例，油流出時的溫度視油的稠厚一般有50°C，100°C等不同溫度，而純水流出的溫度規定為20°C。例如測得200厘米³的油，在恩氏粘度計流出的時間為104秒（溫度為50°C），而200c.c.的純水在20°C時在同一儀器中測得流出的時間為52秒，那麼恩氏粘度就為 $\frac{104}{52}=2$ 。

比重：比重是表示某物質（液体或固体）比同體積的水輕或重多少倍。石油的比重決定于石油內所含輕質餾分的多少，也決定于膠質和瀝青質含量的多少。石油的比重通常都小于1，而位于0.75—1.00之間。

對於油品來說，過去曾用比重來判斷油品品質的好壞，然而由於石油的種類很多，煉製方法也不一樣，同時為了改變油品的某些性能，甚至还加有一些其他添加劑，所以只根據比重是不能判斷油品的品質的，例如我們不能說比重為0.74的汽油，是好

还是坏。然而知道油品的比重，可以将油品的容积换算成为重量，或是将重量换算成为容积，这对于油品的发送、储存和运输是有好处的。例如今有汽油一桶，容积为200升，汽油的比重为0.740，则汽油的净重为：

$$200 \times 0.740 = 148 \text{ 公斤}$$

知道其重量，我们就很容易估算载运时的重量。

闪点：当石油或油品在容器内加热到一定温度，用火种接近器口就发生闪火现象，并且随即熄灭，这时的温度称为它的闪点。闪点的高低，可以说明油品是否含有较轻的馏分，例如润滑油对于闪点的规定总是比较高些，但若润滑油中掺有少许汽油，那末它的闪点就会变得很低了，这时就要考虑处理方法。在炼油工业上，闪点尚可以表明油品的火灾危险性，例如闪点低的油品，就要特别注意它的安全问题。

凝固点：石油或油品在一定条件下经外部冷却到一定温度，它开始不流动，这个温度称为它的凝固点。由于石油及其产品是各种烃类的混合物，所以凝固现象的形成，对于含石蜡的石油或油品来说，是由于温度降低而形成了一种结晶网，而某些液相物质，还夹在结晶网中，只是在试验条件下未显示出流动性能而已。凝固点与石油在管中的实际流动并没有严密关系，例如凝固点为 -20°C 的油品，不等于说我们可以在 -20°C 时恰好能泵送这种油品，而通常所需的泵送温度，约高于凝固点 $10-20^{\circ}\text{C}$ 。不过凝固点仍旧为油品在低温下流动性的间接指标。

除此以外，对于含蜡的石油或油品来说，蜡含量愈高，凝固点也愈高。

馏分组成：若是我们把石油或油品放在烧瓶中，然后在外部加热，加热后形成的蒸气，沿着瓶口进到冷凝器中冷凝成为液体，然后将其引出，这种过程称为蒸馏。由于石油及其产品是个复杂的混合物，沸点各个不同，所以在加热的初期，较轻的烃

类首先蒸發，以后比較重的烴类逐漸随着溫度的昇高而被蒸出去，若是我們按照沸点的距离把它們分別收集，收集的产品就是前面所說的餾分。石油工業上用来測定石油产品餾份組成的燒瓶及其冷凝器，是具有一定的規格的，我們称这种仪器为恩氏蒸餾仪器。例如对于航空汽油及車用汽油，常常規定了恩氏蒸餾餾出10%，50%及90%的溫度，因为这些溫度的高低，是汽油能否在汽缸中完成工作的重要指标。例如10%溫度过高，汽車就难于起動；50%溫度过高，汽車調速时就不灵敏而不平穩，汽油的90%溫度过高，汽油就不能蒸發完全，以及还能造成曲軸箱內的潤滑油稀釋，因而增加了汽缸內的磨損。

上述一些性質以及其他性質，都載明在各种产品的規格上，煉厂煉出的成品，必須經過檢驗，看是否符合这些規格，不符合这些規格是不准作为成品出售的。

第二章 原油的蒸餾

第1节 石油煉制前的准备工作

一、原油中含有水及鹽时对于煉制过程的影响

开采出来的石油中不仅含有烴类，膠質、瀝青質等，并且还含有鹽及水。在煉制以前必須把水降低到0.3%以下，含鹽量降到每升50毫克以下。否則会引起生产上的事故。因为水蒸汽的体积比同重量石油蒸汽的体积大十几倍，所以煉制含水石油时，設備的生产率將劇烈地下降，或由于压力过大而使設備破裂。油中所含的水分蒸發时，所需蒸發热較石油产品所需蒸發热約大十倍，所以增加了燃料的消耗量以及冷凝、冷却水的用量。此外鹽

分容易沉积在設備表面上，妨碍傳热，这样就会增加燃料的用量，同时增加了清扫的困难；而鹽分水解生成的酸性物質，对于設備更具有强烈的腐蝕作用，所以应该在加工前进行脫水、脫鹽工作。

二、破坏乳化液的方法

水、鹽和石油常常能結合成为一种很牢固的悬膠体状态，我們称其为乳化液。石油乳化液可分为两种形式：1)水包油——最小的油滴分佈在水里；2)油包水——最小的水滴分佈在油里。而含多量环烷酸或硫化物的含膠質石油，最易生成这种乳化液，并且乳化液还很穩固。

工業上破坏石油乳化液的方法，一般分为下列四类：

1) 靜置法：即利用久置方法，利用比重不同，使油同水及鹽能分开。为了加快分离，通常是把石油加热到 $120-160^{\circ}\text{C}$ ，然后再靜置分开，这时分离時間約需2—3小时。但是由于溫度提高，石油的蒸汽压力也就加大，因之靜置設備一般都在8—15个大气压下操作。

2) 過濾法：即使乳化石油通过細砂、木片、玻璃毛等物質過濾。不过这种方法速度慢，并且易于堵塞。

3) 高压电脫乳法：这是利用电力的作用，使乳化現象破坏，使油和水分开。电極的电压約为35000—45000伏特，我国蘭州煉油厂即裝有这种設備。

4) 化学剂脫水法：即在乳化油中加入少量的某种化学剂，使乳化液破坏，例如可以使用环烷酸鈣鹽、磺化植物油、中性酸渣等。

以上方法的选择須視乳化液的性質、化学剂的性質及电力的耗費，經過实验后方可确定；然而通常对于不太穩固的乳化液，只經過加热靜置即可。