

高等学校教学用书

天然及人造石油工学

北京石油学院石油工学教研室 編
北京石油学院人造石油教研室



中国工业出版社

本书是讲述天然及人造石油工艺过程的，它包括有原油的性质，产品规格，分割原油方法及原则，以及蒸馏，热裂化，催化裂化，焦炭化，气体分离，润滑油溶剂精制，脱蜡，固体燃料干馏与气化，合成石油，重质油料破坏加氢等方法，对于这些过程，讲述装置的目的操作条件和原理，设备特点及结构，以及主要工业流程。

本书适于石油学院炼厂机械专业之用，但也可用于其他非炼制专业。

天然及人造石油工学

北京石油学院石油工学教研室編
北京石油学院人造石油教研室編

*

石油工业部編輯室編輯（北京北郊六鋪炕石油工业部）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙10号）

（北京市书刊出版事业許可証出字第110号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $18^{1/2}$ ·插頁2·字数422,000

1961年7月北京第一版·1962年6月北京第三次印刷

印数1,194—2,033·定价（10-6）2.30元

*

統一书号：K 15165·238（石油-52）

前 言

本書系北京石油学院組織部分有关教师編写的，作为高等石油院校非石油煉制專業的教材。

对于非煉制專業学生的石油煉制工艺学的学习，一方面受教学计划学时安排的限制，另方面其要求亦与煉制專業的有所不同，故原有石油工学及人造石油工学两書，由于内容均較龐大，有必要将其合并为一門課程，为此，本書編写的主要目的系为适应非煉制專業教材的需要。

本書内容的主要安排和編写所遵循的原則有下列数項：

1. 鑒于人造油加工的方法，在若干方面系承襲天然油加工的过程而沿用的，故在人造石油部分不着重于加工方法的講述，仅对人造石油的特点予以适当的闡明。因此，第一部分石油工学的内容包括了天然油及人造油加工的工艺，但其重点仍放在天然石油的加工工艺。

2. 在点和面的結合方面，本書内容着重于典型流程及主要工艺方法的介紹，同时也考虑到教材的广度而不致偏廢。关于一些較繁瑣的理論及牽涉化学反应較多較深的工艺过程，則根据实际情况，予以精簡，但仍保持其一定的科学系統性。

3. 本書在处理有关設備时，仅对設備的裝置目的，操作条件和特点，操作上可能發生的問題等从原理上加以闡述，对于机械結構部分則簡略介紹。

4. 对学生工艺計算能力的培养，有一定的考虑，受本書篇幅限制，仅对一些特殊設備尺寸的确定作了估算方法的介紹。

5. 举凡本書引用的文献資料，均在各章末或頁底予以附注。

本書分为两部分，第一部分为石油工学由左鹿笙主編，共十三章，其中有十章系左鹿笙編写的，第七章由李恪，第十一，十二，十三章由徐亦芳編写的，主校人为王宗祥。柳庸行也参加部分編校工作。第二部分人造石油工学，由范耀华主編，参加部分內容編写的尚有吳志欽及陆紹信，主校人为朱亞杰。

在教材編完后周学仁、于晶潔等同志参加了部分的审查与校核工作，煉制系教师楊光华，張怀祖，周佩正等也审查与校核了部分內容。

本書編写時間較为倉促，并在內容的取舍上亦未能詳細研究，故遺漏及錯誤之处在所难免，尚希讀者随时指正，以便使本書能进一步符合客观的要求。

目 录

前言 緒論

第一部分 天然石油

第一篇 石油的性质及初餾

第一章 石油的化学組成及分类	9
第1节 石油的性质及化学組成	9
第2节 石油的分类	13
参考文献	14
第二章 石油及其产品的物理性质	15
第1节 比重、特性因数、沸点和分子 量	15
第2节 蒸汽压	18
第3节 临界常数与压缩因数	20
第4节 粘度	22
第5节 石油的热性质	27
第6节 凝固点、熔点、閃点、燃点及爆 炸性	33
参考文献	34
第三章 石油产品的分类及其特 性	35
第1节 石油产品的分类	35
第2节 燃料	35
第3节 潤滑油	39
参考文献	43
第四章 原油的分割及加工方案	44
第1节 实验室分割原油的设备	45
第2节 原油的分割	49
参考文献	55
第五章 石油的初餾	56
第1节 蒸 原理及设备	57
第2节 换热方法及设备	71
第3节 管式加热爐	74
第4节 原油的管式蒸餾装置	79
参考文献	91

第二篇 石油破坏加工

总論

第六章 热裂化	94
---------------	----

第1节 热裂化的理論	94
第2节 热裂化的设备	98
第3节 热裂化装置	100
参考文献	104

第七章 催化裂化

第1节 催化裂化的催化剂	105
第2节 催化裂化的化学原理	107
第3节 催化裂化的示意流程和操作因 素的分析	108
第4节 催化裂化的工业装置	113
参考文献	130

第八章 焦炭化

第1节 影响焦炭化产物的产率和性质 的因素	131
第2节 間歇操作的釜式焦炭化装置	132
第3节 半連續式操作的延緩焦炭化装 置	132
第4节 連續接触焦炭化装置	133
第5节 流化焦炭化装置	135
参考文献	136

第九章 催化重整、迭合及烴化

第1节 鉑重整	137
第2节 催化迭合	140
第3节 烴类的烴化(烷基化)	141
参考文献	142

第十章 气体烴类的分离

第1节 压缩法	144
第2节 吸收法	146
第3节 吸附法	148
第4节 精餾法	149
参考文献	150

第三篇 油品的精制

总論

第十一章 潤滑油脫瀝青装置

第1节 影响丙烷脫瀝青的主要因素	152
第2节 丙烷脫瀝青的流程及工艺指 标	153
第3节 丙烷脫瀝青装置的主要设备	155

参考文献.....	157
第十二章 潤滑油选择性溶剂精 制.....	158
第1节 溶剂精制的基本原理.....	158
第2节 溶剂精制的原理流程.....	161
第3节 糠醛精制.....	162
第4节 酚精制.....	166
第5节 抽提塔的近代发展.....	168
参考文献.....	171
第十三章 潤滑油的脫蜡.....	172
第1节 溶剂脫蜡.....	172
第2节 潤滑油的尿素脫蜡.....	179
第3节 粗蜡或蜡膏的脫油.....	182
参考文献.....	183

第二部分 人 造 石 油

总論

第四篇 固体燃料的性质及其热加工	
第十四章 煤的組成及其性质.....	186
第1节 煤的成因及其分类.....	186
第2节 煤和油母頁岩的物理化学性 质.....	189
参考文献.....	196
第十五章 固体燃料在化学加工前 的預处理.....	197
第十六章 固体燃料的低溫干餾 ...	201
第1节 干餾的概念.....	201

第2节 干餾过程的分类.....	201
第3节 影响低溫干餾过程的因素.....	203
第4节 低溫干餾的方法与設備.....	207
第5节 干餾产品的回收和利用.....	229
参考文献.....	247
第十七章 固体燃料的气化.....	248
第1节 概述.....	248
第2节 气化过程簡述.....	249
第3节 水煤气的制造.....	251
第4节 粗煤气的精制.....	257
参考文献.....	266

第五篇 燃料的合成与加氢

第十八章 由水煤气合成石油	267
第1节 概 說.....	267
第2节 合成所用的催化剂.....	268
第3节 常压鈷剂合成.....	268
第4节 合成发展方向.....	277
参考文献.....	279
第十九章 破坏加氢	280
第1节 概 說.....	280
第2节 加氢反应和加氢催化剂.....	281
第3节 原料氢气的制造.....	283
第4节 高压加氢的工艺过程.....	286
第5节 加氢精制及低压破坏加氢.....	298
参考文献.....	301

緒 論

石油和人造石油产品在国民經济中占有重要的地位，石油加工工业所得的汽油、煤油、柴油、潤滑油、化学产品、瀝青、石蜡以及其它高級燃料等，广泛地应用于国民經济各个部門中。

石油加工所得液体燃料具有很多优点，首先其發热量高，按發热量計算 1 公斤石油与12度电能相当，与1.3公斤煤所發热能相等，此外由于它便于运输，在燃燒后不留灰分，故广泛地应用在各种內燃动力机械中。

各种潤滑油亦是石油加工主要产品，潤滑油广泛地使用在各种机械的运动机构中，潤滑油不但可以延長机器的使用寿命，也可以减少在运动中的阻力，减少不必要的动力消耗。目前已可煉制出适用于比較苛刻条件下使用的潤滑油，其适应温度可达 300°C ，最低温度下使用的潤滑油凝固点可低至 -60°C 。

各种特殊要求的油品，例如电纜油、变压器油、防腐油等亦均可自石油中取得。

天然及人造石油也是化工原料的巨大来源之一。在石油加工及人造石油的生产过程中，可同时取得各种宝贵的化学产品或原料。如各种气体羰基类、酚类、石蜡、芳香烴类、氨、硫化氢等等。到目前为止从它們可以制出約五千多种产品，包括：塑料、人造纖維、人造橡胶、洗滌剂以及一般化工原料如乙醇、苯、甲苯、丙酮、吡啶等等。随着化学工业的不断發展，石油加工工业中化学品生产的比重亦逐年提高。

我們的党和全国人民从来就对在我国建立强大的石油工业抱有无限信心和坚定的决心。党和政府始終不渝地关怀石油工业的發展，党正确地解决了我国石油工业發展道路問題，在第一个五年計划中規定“大力地勘探天然石油資源，同时發展人造石油，長期地積極地努力發展石油工业”^①。由于遵循了这一正确方針，使我国石油工业在第一个五年計划期間就获得了巨大的發展。在1958年，党提出了建設社会主义的总路綫，其中規定“……在重工业优先發展的前提下，工业和农业同时并举；在集中領導、全面规划，分工协作的条件下，中央工业和地方工业同时并举；大型企业和小型企业同时并举……”^②發展工业的方針，这一方針得到了广大人民和全体石油职工的热烈响应，因而掀起了石油工业空前大跃进高潮。从而使許多新的基本建設項目能提前完成，中小型工厂遍及全国，新的生产定額不断突破，許多新产品試制成功，新的技术获得或提早得出試驗研究成果。从而把我国石油工业的水平与技术水平向前推进了一大步。这些成就为进一步發展我国强大的石油工业奠定了有力的基础。

我国有着丰富的天然石油和人造石油的資源，解放后大力进行勘探的結果說明我国天然石油有着丰富的儲藏量，事实雄辯地粉碎了帝国主义所捏造的中国“貧油”的謬論。作为人造石油資源的煤和油母頁岩不但儲量很大，而且品質优良，所有这些为大力發展我国石油工业展示出燦烂的远景。

远在我国秦朝时，劳动人民就在四川开井利用天然气煮盐，在唐代时已利用石油来点灯照明，在宋代已知把石油进行加工，沈括的“梦溪笔談”中，曾經記載了当时人們

① 中华人民共和国發展国民經济的第一个五年計划（1953—1957）人民出版社，1955。

② 刘少奇：中国共产党中央委员会向第八届全国代表大会第二次會議的工作报告。

原
书
缺
页

原
书
缺
页

利用油烟制墨。而陆游“老学庵笔记”中曾记载人们在延安制蜡。到了元朝时候我国劳动人民已经知道简单的蒸馏方法，从石油中提取轻质油品点灯，到了明朝我国发明了顿鑽，这是世界上最先知道鑽探石油的方法。

然而直至十九世纪中叶，石油在我国及国外仅用作点灯以及笨重机械的潤滑剂，而石油中的轻质部分则当作廢物抛弃。

十九世纪末期，由于新的发动机及内燃机的出现，制造发动机所需的液体燃料成为石油加工中的主要产品。

随着内燃机性能的不断提高，新的高速动力机械的出现，对燃料及潤滑油的要求也愈来愈高，石油加工工业也是从开始仅对原油进行一般的物理加工而进入复杂的物理和化学加工，为了多得轻质马达燃料，从石油中简单分馏所得的汽油及柴油也远远不能满足需要，故发展和建立了一系列石油的催化及热破坏加工方法，包括催化裂化，热裂化，焦炭化等。为了适应内燃机压缩比的需要，汽油和柴油的品质也要求提高，故利用催化改质以及其它物理方法的加工过程亦得到了很大的发展，如铂重整，异构化以及高辛烷值组分的生产等。随着科学技术的发展，需要各种规格的潤滑油，从石油简单加工所得的潤滑油已不能适应此种要求，故制取潤滑油中一系列的脱蜡、精制过程亦得到迅速地发展。如溶剂脱蜡、尿素脱蜡以及各种溶剂精制过程。

为了充分地利用资源，取得最大的经济效益，石油加工和人造石油生产中贯彻了综合利用的方针，大力回收和利用各种副产品，基于石油产品的化学工业过程正在不断地兴建，固体燃料综合利用的研究亦在迅速展开。

在总路线的光辉照耀下，我国在解放后短短的十年来所取得的成就是巨大的，我国已建立了各种近代化的炼油装置，这些装置技术先进，自动化程度很高，且能得到品质优良的产品。

人造石油在解放后也获得了飞速发展，以油母頁岩和煤为原料以制取人造石油和化学品的过程在不断的扩大，技术水平已有显著提高，自油母頁岩干馏及其产物加工中，不仅可以得到各种油品，还可以得到诸如硫氨、石蜡、电极焦炭、气体汽油等各种产品，有力地支援了国家建设。此外新的更完善的爐型和其他低温干馏的方法也在不断地试验和建立。我国在煤焦油加工及其综合利用方面，作了许多独创性的工作。此外水煤气合成石油中，常压钴剂合成创造了新的产油率纪录。技术较为复杂的高压加氢过程，我们不但熟练地掌握了运转生产技术，而且大大提高了处理能力。

天然及人造石油本身是由极其复杂的烃类和非烃的有机化合物所组成，到目前为止其组成研究亦仅限于低沸点馏分的分析，对于较重馏分如柴油等，人们尚未得出结论，故有机化学知识对石油炼制技术的掌握具有密切的关系。石油加工过程所使用或联系到化学热力学及动力学，以及催化理论和催化剂的性能等知识很多，因此，物理化学应该是本门课程的先修课程。在石油加工过程中与其他化学工业一样将涉及若干化工单元过程，故石油加工过程及设备乃为本门课程的技术基础，不可欠缺。其他如近代物理学等知识也是必需的。

在学习本门课程时，根据经验，应注意以下几个问题：

1. 对于工艺过程的掌握不仅要有全面地了解，还必须掌握量的概念，以掌握其具体的内在关系。

2. 对于某些工艺流程，要具备深入的分析能力，从而能进一步提出改进意见。
3. 重要的指标或数据要能牢记，如此在工作中才能运用自如。
4. 掌握本门课程的根本关键，仍在于工厂的生产实践，通过一定时期的生产劳动，是学习本课程必须条件。

第一部分 天然石油

第一篇 石油的性质及初馏

第一章 石油的化学组成及分类

第1节 石油的性质及化学组成

一、石油的元素组成

天然原油通常都是红棕色到黑色的粘稠液体，有的带有绿色或蓝色的荧光，并有特殊的气味，原油比重在0.65—1.06之间。个别原油很特别，全是轻质易挥发的液体，颜色很浅，比重很小，甚至不用加工就可当作车用燃料。有些原油很重，轻质组分甚少，颜色深，比重大。我国玉门原油比重为0.86左右。

石油的化学组成迄今还没有了解得很清楚，特别是其重质的部分。根据已有的研究资料，可以肯定石油是含有数目庞大的各种不同化合物的复杂混合物，而且它们的组成、性质和含量也随着石油来源不同而有很大差别。

根据元素分析，知道石油中主要含碳和氢，它们占石油的96—99.5%，其中碳约占83—87%，氢约占11—14%。此外，石油中还有氧、硫、氮等元素，它们均以复杂的有机化合物状态存在。在石油的灰分中，发现有氯、碘、磷、硅、钾、钠、钙、铁、镍、钒等金属元素。

大部分石油中氧、硫、氮元素总含量在1%以下，但个别石油的硫含量很高，如苏联丘索夫石油含硫达5.4%，墨西哥石油含硫3.6—5.3%。大多数石油含氮甚少，约千分之几到万分之几；个别石油如阿尔及利亚石油及加利福尼亚石油含氮达1.4—2.2%左右。

不同原油的元素组成见表1—1。

几种石油的元素组成

表1—1

石 油	ρ_4^{20}	C	H	S	N	O
苏联土依属兹	—	83.9	12.3	2.67	0.33	0.74
墨西哥	0.926	84.2	11.4	3.6	—	0.80
美国宾州	0.874	84.9	13.7	0.5	—	0.9
伊朗	0.837	85.4	12.8	1.06	—	0.74
我国某地页岩油	0.847—0.875	84.79	11.06	0.61	1.84	1.70

二、石油的族组成

石油中的化合物主要为碳氢化合物（烃类），在天然原油中，有三种主要的烃类：烷烃、环烃及芳香烃。至于烯烃及其他不饱和烃，其是否存在尚未肯定地得到证实，在很多地区的石油中是不含有烯烃的。只有在极少数的石油中发现含有烯烃。

除烃类外，石油中尚含有或多或少的含氧、含硫、含氮化合物，它们称为非烃类。

不同产地的石油所含的各族化合物很不相同，有时，甚至在同一矿区的不同油层，油井所采得的石油的组成及性质也有很大不同。在同一石油的不同馏分中，各族化合物的含量和结构也不一样。正是由于上述原因，就使这些油品具有不同的物理和化学性质，从而也影响到石油炼制的方法和所得产品的性质。

1. 烷烃 烷烃的通式是 C_nH_{2n+2} 。低分子的烷烃如甲烷、乙烷、丙烷及丁烷在常温常压下是气态，它们是石油气体（天然气及油田气）的主要组分。

气体烷烃可以溶解在液体石油中，石油的温度愈低，油气在分离时的压力愈大，溶解量就愈多。

某些天然气的组成

表1-2

产地	气体的种类	组成 %								
		甲烷	乙烷	丙烷	丁烷	异丁烷	戊烷以上	2	2	2
苏拉罕	贫气	96.73	1.84	0.15	0.10	0.05	0.33	0.8	无	痕迹
依信白	富气	20.33	17.34	25.66	22.00	7.67	—	1.00	4.15	1.25

如果天然气中含有较多的 C_3 以上的烷烃，称为富气。常可用来回收气体汽油。反之，如主要只含甲烷、乙烷，就称为贫气。贫气可用以制造炭黑，合成气，并是有机合成的基本原料之一。

戊烷以上的烷烃在常温常压下是液态。它们是液态石油产品汽油、煤油、柴油、润滑油的组成部分。在石油中，正构及异构的烷烃都是存在的。

从十六烷起的正构烷烃，在常温下为固态，其熔点随分子量的增加而升高，某些高分子的异构烷也呈固态。

固态烃有石蜡和地蜡之分。石蜡的结晶呈片状或带状，其分子量及沸点较低，存在于瓦斯油、润滑油馏分之中。地蜡的结晶呈针状结构，其分子量及沸点都较高。故主要集中在石油的减压蒸馏的残渣中。表1-3是从高加索石油中得到熔点相近的固态烃的性质。当熔点相近时，地蜡的比重，分子量，沸点以及折射率、粘度均较大。

高加索石油中固态烃的性质

表1-3

产地	烃	熔点 $^{\circ}C$	比重 (100°)	碳基 苯点	含量 %		分子量	实验式	研究者
					碳	氢			
格罗兹宁	石蜡	54.3	0.752	56	85.56	14.69	395	$C_{28.1}H_{58}$	Жердева
苏拉罕	地蜡	55.1	0.786	75	85.54	14.58	524	$C_{37}H_{76}$	ГроЭнии
披披——埃巴	地蜡	53.0	0.8103		85.9	14.2	434	$C_{29.9}H_{59}$	Тухман

根据研究证明，石蜡中主要为正构烷烃，地蜡含有高分子的异构烷烃。此外在石蜡和地蜡中，尚含有固态环烷烃及芳烃。

我国某原油中地蜡与石蜡的沸点交界点在 $470-475^{\circ}C$ 附近。并对油井井口沉积物

提出的地蜡进行了分析，结果如表1—4：

我国某地地蜡的分析

表1—4

滴点°C	ρ_{4}^{20}	η_D	正烷烃% (重)	非正烷烃% (重)	分子量
6—39	0.82	1.4433 (90°)	42	58	563

一般來說，烷烃的比重和沸点，均随分子量的增加而增加。折射率則随分子量增加到一定程度后，增加的就很少了。分子的侧链一般都使沸点降低，异构烷烃的沸点較正构烷烃低。

烷烃对化学试剂來說是比較稳定的，但是必須指出，把烷烃看作是一种惰性物質是十分錯誤的，在一定条件下，烷烃能与氧、硫酸、卤素、硝酸等反应。这些反应在有机化学中有所叙述。在高温下，烷烃甚易分解。

2. 环烷烃 目前在石油中發現只有五員环及六員环的环烷烃。在分子中所含的环数亦各不同，有單环，也有多环。輕質馏分中大都是單环环烷烃及其同系物，在潤滑油馏分中，則大都是二环或二环以上的多环环烷烃及其同系物。

許多研究工作人員曾从潤滑油中得到 C_nH_{2n-2} 、 C_nH_{2n-4} 类的环烷烃，初步确定它們大部是十氢萘（ $C_{10}H_{18}$ ）、过氧化蒽（ $C_{14}H_{12}$ ）及过氧化蒈（ $C_{14}H_{10}$ ）的同系物。

据研究，随着环烷烃馏分沸点的上升，环的数目漸增。但是，环烷烃沸点升高不仅是由于环数增加，与侧链的数目及長度也有关系。例如，在同一高沸点的石油馏分中可能含有带一个或二个短侧链的3—4环的环烷烃，也可能含有長侧链單环或双环环烷烃。环烷烃的物理化学性質随侧链的位置、数目、构造及長度的不同而异。

根据結晶学的研究，認為有些地蜡中含有長侧链固态环烷烃。

3. 芳香烃 石油中有各种不同结构的芳香烃。在汽油中主要是苯、甲苯等苯的同系物。从200—300°C 的馏分中主要为带侧链的苯及少量萘的同系物。在300—500°C 的馏分中的芳香烃可用通式 C_nH_{2n-12}  及 C_nH_{2n-18}  代表。即有二个或三个环的芳香烃。另外在潤滑油馏分中，常有环烷—芳香烃存在。

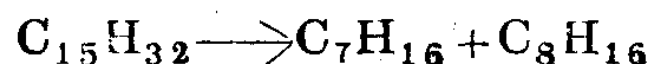
在各种石油中，芳香烃的含量極不一致。有些含量很多，有的却極少。前者如苏联丘索夫石油和婆罗洲石油、苏門答腊島的石油。婆罗洲石油的汽油馏分中芳香烃高达35—40%，其中苯7%，甲苯14%，二甲苯15%及苯的高級同系物4%，由于这种原油含如此多的芳香烃（尤其是甲苯），我們可以用硝化或有机溶剂抽提，或用其他方法从其汽油馏分中抽出非常有价值的芳香烃。在丘索夫石油的200°C 以下的馏分中，含有4.3%苯，10.1%甲苯及18.6%二甲苯。

芳香烃在汽油中有利于抗爆性能，辛烷值高。在潤滑油中，多环芳香烃和环烷芳香烃是不利的组分，它們的粘温性質和抗氧化安定性差。芳香烃的比重、折射率比相应的环烷烃及烷烃都高。这有利于我們利用簡單的物理常数来了解油品的化学組成。

芳香烃的化学稳定性介于饱和与不饱和的脂肪族之間，芳香烃不象烯烃那样易起加成反应，但亦不象烷烃那样对硫酸及硝酸都具有相对的惰性。

4. 不饱和烃 不饱和烃在石油中含量极少。只是在石油加工后的产品中才存在，烯烃较相当的烷烃少两个氢原子，环烯烃则较相当的环烷烃少两个氢原子。

石油蒸馏时，由于烷烃、环烷烃、含硫化合物及其它组分的分解有少量的烯烃生成，例如：



在高温裂化过程中，饱和烃剧烈地发生各种各样的分解反应，生成大量的烯烃。

烯烃的物理性质与相当的烷烃区别不大，密度及折射率较相当的烷烃大一些，烯烃的密度及折射率随着沸点的升高而增大。烯烃具有很强的反应能力，很容易与各种试剂作用，具有两个双键的烯烃叫二烯烃，反应能力更强，影响油品的化学安定性。

由于烯烃、二烯烃具有极强的反应能力，可合成为许多化学品，故这些碳氢化合物是有价值的化学原料。

5. 含硫化合物 石油中一般都有含硫化合物，但含量差别却很大。通常原油的含硫量均在1%以下，但有些原油含硫有高达5—6%的。在同一原油的各个馏分中，含硫量随沸点升高而增加，表1—5即其例子。

各馏分的硫含量分布 %

表1—5

原油	原油	汽油	里格罗因	煤油	瓦斯油	重油
我国某原油	0.18	0.018	0.045	0.043	0.08	0.21
苏联依信白	2.8	0.22	0.96	0.89	2.24	3.5

由表可知，大部分硫均集中在高沸点馏分中，而以蒸馏残留物中最多。

石油中硫化合物种类很多。有些石油含有游离硫，经过长时间的放置后，即有非晶形硫沉淀下来。但是，在石油及油品中，大部分硫还是可以化合状态存在，即以有机硫化物的形态存在。例如，在依信白石油的煤油馏分中，硫的总含量为1.9%，其分配情况如下：硫化氢0.07%，元素硫0.05%，硫醇（RSH）0.14%，二硫化物（R-S-S-R）0.05%，硫醚（R-S-R）0.18%，其余1.4%为其他的硫。差不多约有四分之三为其他的硫。后者的组成很少研究，其中主要为噻吩。在油中的硫化物可分为三类。第一类为具有酸性，亦即有很强的腐蚀性的硫化氢及硫醇，第二类在低温时为中性，对热不很稳定的硫醚及二硫化物。从130—160°C起，硫醚及二硫化物即开始分解生成硫化氢及硫醇；第三类为对热很稳定的环状硫化物如噻吩及四氢化噻吩。

硫化合物对油品的性质影响很大。许多含硫化合物有腐蚀性，有臭味。汽油中含硫且使辛烷值下降，减小汽油的感铅性。

6. 含氮化合物 据K.П.里呼申的研究，石油馏分中氮的含量随该馏分的沸点的上升而增加。如巴库的某一石油氮的含量为0.2%，K.П.里呼申发现氮在各个馏分中的分配情况为：煤油馏分为0.017%，瓦斯油馏分0.08%，索拉油馏分0.084%，锭子油馏分0.096%，机械油馏分为0.096%，汽缸油馏分0.209%，残渣中0.76%。

石油中氮、硫及胶质之间，无疑地是有一定的关系的。重胶质石油中含硫化合物及氮化物均多，轻质含蜡贫胶石油中氮的含量较少，石油中的氮化物可分为两类：含吡啶

与喹啉环的芳香烃及环上没有双键的饱和烃，石油中氮化物可能的应用范围到现在为止尚未确定，有人建议氮化物可用作裂化汽油的稳定剂，或用作改进润滑油性质的添加剂。

7. 含氧化合物 所有石油都含有少量含氧化合物。石油中的含氧化合物有环烷酸、酚、胶质及沥青质等。

石油中环烷酸主要是五员环烷烃的羧酸衍生物，在某些石油中有2、3、4环的环烷酸和脂肪酸。

环烷酸含量通常以酸度或酸值表示。酸度系在酒精溶液中，中和100毫升油品所需的氢氧化钾的毫克数，它适用于轻柴油以下的轻馏分。酸值系以中和1克油样所需的氢氧化钾毫克数来表示，它适用于重质油品。

环烷酸的分布是不均匀的。它主要集中在索拉油及锭子油的馏分中，在汽油煤油馏分及重馏出物中较少。环烷酸为难挥发的油状液体，比重0.96—1.0，有强烈的臭味，不溶于水，易溶于油品、苯、醇及乙醚中。

环烷酸在工业上常用来浸润枕木；从硬橡皮制品中回收橡胶，以及在制造肥皂时作为脂肪酸的代用品和用作防腐剂。

环烷酸的金属盐类，特别是钾盐，有时用来制造润滑脂。在高压下操作的机械（例如汽车后轴轮），所用的润滑脂可由环烷酸铝、硫及矿物油制成。环烷酸的铝盐可用以制耐水皮革及防火布等。环烷酸的镁盐、铝盐及铅盐可用来制造颜料及假漆的干燥剂。环烷酸铜也常用来浸润绳索、棉织品、黄麻及苧麻等制品。

天然石油中的酚，在波里斯拉夫石油第一次发现，巴库石油中亦含有少许的酚。在石油中还发现有三种甲酚，几种二甲酚及β萘酚等。

8. 胶质及沥青质 石油和石油产品之所以呈暗色是由于其中含有胶状物质的缘故。胶状物质为一除有碳和氢之外通常还含有氧、硫和氮的化合物。石油各馏分中的胶状物质的结构是不同的，并且此种结构以及官能团的性质都没有很好地确定。

在轻质石油中胶状物质的含量不超过4—5%，在重质石油中则可达20%。

在当热的石油产品中吹入空气时，由于烃分子之氧化，以及氧化产物的缩合，石油产品中胶状物质的含量便增加。

胶状物质具有很大的分子量，不挥发，绝大部分都集中在石油的残渣中。

低分子的胶状物质可与馏分一起蒸出。

所有胶状物质对热都是不稳定的，很容易起叠合、缩合及分解作用。

沥青质的分子量大至几千，由于沥青质的分子量比胶质的分子量大好几倍，故可以设想，沥青质分子系由几个胶质分子深度缩合的而成。

第2节 石油的分类

石油的组成虽然很复杂，然而根据石油族组成的不同，可以把所有石油分为下列六类：

1. 烷属石油

这类石油富于汽油和煤油，比重较小，汽油馏分中的烷烃含量在50%以上，煤油及润滑油馏分中大多为环烷烃，润滑油馏分中的固体石蜡含量可高达10%，石油中的芳香

煙、膠質和瀝青質的含量不多。

2. 环烷石油

这种石油含汽油少，但含煤油和潤滑油多，其中环烷煙含量不低于60%，石油中的固体石蜡和树脂含量不多。瀝青質含量極微，环烷屬石油为提煉高級潤滑油的上好原料，苏联的多索耳石油即屬於这类石油。

3. 芳香屬石油

这类石油不多見，它含有大量芳香煙，并且含量随餾分加重而加多，原油中含有大量膠質及硫，苏联烏拉尔石油即屬於这类石油，一般說来，在200—300°C餾分中平均約含20%的芳香煙，在潤滑油餾分中約含40%芳香煙，它不适于制取潤滑油。

4. 烷——环烷屬石油

这类石油較为常見，例如苏联的苏拉罕石油和某些格罗茲內石油即屬於这一类，在苏拉罕石油中，200°C以前的餾分中，屬於环烷屬石油的性質，而在高餾分中，則为含大量固体石蜡和地蜡的烷屬石油，芳香煙类則較少。瀝青質和膠質含量不多。

5. 环烷——芳香屬石油

石油組成中占絕大多數的是环烷煙和芳香煙，油中含有大量膠質（高达15—20%）其中液态烷煙和固体石蜡含量不多，例如苏联比拿加金石油、基尔馬金石油就是这类石油，这类石油一般都是含胶重質石油。

6. 烷——环烷——芳香屬石油

这种石油常見，其中三种煙类含量差不多相等，这种石油含有大量的（約达10%）的膠質及瀝青質，而固体石蜡含量很少超过0.5—1%，例如苏联格罗茲內无蜡石油，比比埃巴特石油就屬於这一类。

这些分类方法虽然很簡單，可是在考虑原油加工时，尚可供参考。

苏联对于原油的詳細分类法，是按原油所产产品的質量标准而分类的，可参閱有关資料。

参 考 文 献

1. И.Л.古列維奇：石油工学第一卷一分冊，燃料出版社（1954）。
2. 石油三厂蒸餾車間：石油蒸餾工人手冊，石油工业出版社（1959）。
3. А.П.华秋金：石油初餾設備操作讀本，燃料出版社（1953）。
4. С.Н.波波夫：石油化学，燃料工业出版社（1955）。

第二章 石油及其产品的物理性質

从第一章中，我們已經知道石油的大致組成，这些組成直接影响石油及其产品的物理性質。例如同一沸点范围的油品，由于其組成不同，其所表現的物理性質如比重、分子量等都不相同。下面将介紹这些物理性質的計算方法。由于物理性質的确定关系到石油煉制設備的設計及計算，也关系到产品的性質評定，同时石油物理性質常数，尚能在某种程度上反映石油的一定組成，所以在石油煉制工作中，它們具有重要的意义。

第1节 比重、特性因数、沸点和分子量

一、比重

石油或石油产品的比重，是在20°C时單位体积的油品与在4°C时同体积純水的重量之比，用 ρ_4^{20} 或用 d_4^{20} 表示。

一些采用英制單位的国家，常用60°F 的油对60°F 的水的比重，将温度换算成攝氏时，即为 ρ_{15}^{15} 。

此外，在資本主义国家常采用以一定方法計算得来的指数来表示比重，例如比重指数（API度）是。API度与比重間的关系如下式：

$$API = \frac{141.5}{\rho_{15}^{15}} - 131.5 \quad (2-1)$$

混合物的密度，可以按照簡單的混合法則来計算：

$$\rho_{\text{混合}} = \frac{V_1 \rho_1 + V_2 \rho_2 + \dots + V_n \rho_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \quad (2-2)$$

式中 V_1 和 ρ_1 ——組份的体积和密度。

根据混合法則，假定在混合时，体积无变化，我們就可以求混合油品中任一未知比重的組份的比重。

温度变化时；油品的比重就会变更，在計算中常常需要决定各种不同温度下石油产品的比重，这可以利用圖2—1来計算：

例題 某混合油品的比重 $d_{15}^{15} = 0.800$ 試求275°C 时的比重

解 由圖2—1，在表示温度橫軸上的275°C 处 向上作一垂綫与比重 d_{15}^{15} 为0.800的曲綫相交，交点在縱坐标上的讀数为0.565，即为該油品在275°C 时

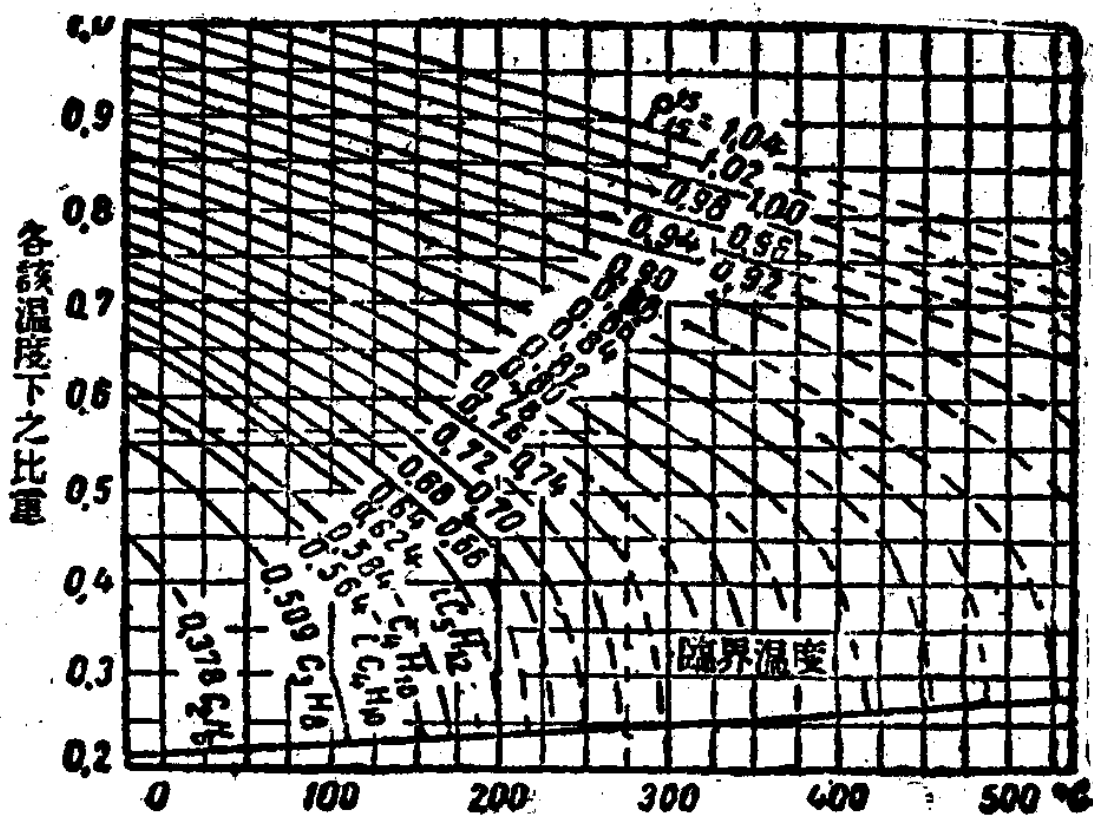


圖2—1 油品比重与温度的关系