



普通高等教育“十二五”规划教材

石油化工过程概论

主 编 程丽华

副主编 谢 颖 李春海 李多民

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内 容 提 要

本书简要介绍了石油的组成及性质、主要石油产品和石油化工产品的性能和用途,在此基础上阐述了石油的各种加工方法、基本原理、工艺过程及典型设备,并概述了“三烯”、“三苯”以及三大合成材料的生产过程。

本书取材广泛,内容丰富,可作为高等院校相关专业的教材;还可作为一本石油化学工业的普及性读物,供石油加工、石油化工企业的生产及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

石油化工过程概论/程丽华主编. —北京:中国石化出版社,2012.6
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-5114-1541-7

I. ①石… II. ①程… III. ①石油化工-化工过程-高等学校-教材 IV. ①TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 101157 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 10.75 印张 269 千字

2012 年 7 月第 1 版 2012 年 7 月第 1 次印刷

定价:28.00 元

前 言

石油化学工业主要生产汽油、煤油、柴油等石油产品和石油化学品，是国民经济最重要的支柱产业之一，关系国家的经济命脉和能源安全，在国民经济、国防和社会发展中具有极其重要的地位和作用。为满足石油化工高等院校相关专业的教学需求，我们编写了本书。本书简要介绍了主要石油产品和石油化工产品的性能和用途，在此基础上阐述了石油的各种加工方法、基本原理、工艺过程及典型设备；并概述了“三烯”、“三苯”以及三大合成材料的生产过程。该书语言简练、通俗易懂，可作为普通高等院校石油化工类相关专业的教科书，以了解石油炼制与石油化工生产过程。

本书第一章、第二章、第三章由程丽华编写，第四章、第五章、第六章由谢颖、李多民、王平编写，第七章、第八章、第九章由李春海、张世杰编写，全书由程丽华统稿。

本书编写时参考了国内外许多文献，在此不能全部列出，仅在书末列出主要的参考文献，请原著者谅解。另外，由于编者知识水平、收集资料的局限性及时间仓促，书中不妥之处和片面性在所难免，恳请读者能将对本书的宝贵意见通过中国石化出版社转告我们，以祈加以改正。

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 石油化学工业	(1)
第二节 石油的来源及开采	(6)
第三节 石油的组成及性质	(9)
第二章 石油及石油化工产品	(14)
第一节 石油燃料	(14)
第二节 润滑油	(31)
第三节 石油化工产品	(41)
第三章 原油蒸馏	(52)
第一节 原油的脱盐脱水	(52)
第二节 原油常减压蒸馏工艺流程	(54)
第三节 原油蒸馏的能耗与节能技术	(60)
第四节 原油蒸馏装置的腐蚀与防护	(62)
第四章 催化裂化	(66)
第一节 催化裂化的原料和产品	(66)
第二节 烃类的催化裂化反应	(67)
第三节 催化裂化过程的主要影响因素	(69)
第四节 催化裂化催化剂	(70)
第五节 催化裂化工艺流程	(72)
第六节 催化裂化主要设备	(77)
第五章 催化重整	(80)
第一节 催化重整的化学反应	(81)
第二节 重整催化剂	(84)
第三节 催化重整原料及其预处理	(89)
第四节 催化重整工艺流程	(91)
第五节 重整反应器	(98)
第六章 催化加氢	(100)
第一节 催化加氢	(100)
第二节 加氢催化剂	(104)

第三节	加氢过程的主要影响因素	(105)
第四节	加氢精制工艺过程	(112)
第五节	加氢裂化工艺过程	(113)
第六节	渣油加氢技术	(117)
第七节	催化加氢主要设备	(121)
第七章	乙烯生产过程	(126)
第一节	乙烯装置的原料和产品	(127)
第二节	热裂解过程的化学反应	(128)
第三节	裂解生产乙烯工艺流程	(130)
第四节	烃类裂解炉	(133)
第八章	芳烃生产过程	(135)
第一节	生产芳烃的原料	(136)
第二节	裂解汽油加氢的主要化学反应	(136)
第三节	裂解汽油加氢工艺流程	(137)
第四节	芳烃联合加工流程	(139)
第九章	三大合成材料生产过程	(141)
第一节	聚合反应	(142)
第二节	聚合生产工艺	(145)
第三节	几种典型高分子材料合成工业实例	(151)
第四节	三大合成材料的成型加工方法	(158)
参考文献		(165)

第一章 绪 论

第一节 石油化学工业

一、石油化学工业的含义

通常情况下，将以石油和天然气为原料经过物理、化学加工过程生产石油产品和石油化工产品的加工工业称为石油化学工业(简称石化工业或石油化工)，其主要由石油炼制、有机化工原料、合成橡胶、合成树脂、合成纤维和化肥等几个部分组成。

按加工与用途划分，石化工业可分为石油炼制工业体系和石油化工体系，见图 1-1。石油炼制工业体系是指石油经过炼制生产石油产品的过程(常被称为石油炼制，简称炼油)。石油产品又称油品，主要包括各种燃料油(汽油、煤油、柴油等)、润滑油、石蜡、沥青、焦炭和各种石油化工原料。石油化工体系是以炼油过程提供的原料如各种石油馏分和炼厂气，以及油田气、天然气等进一步进行化学加工的过程。生产石油化工产品的第一步是对原料进行裂解等过程，生成以乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯为代表的基本有机化工原料；第二步是以基本有机化工原料生产多种有机化工原料(约 200 多种)如醇、酮、醛、酸类及环氧化合物等及合成材料(塑料、合成纤维、合成橡胶)。炼油与化工二者相互依存相互联系以提高经济效益，石油化学工业是一个非常庞大而复杂的工业部门。

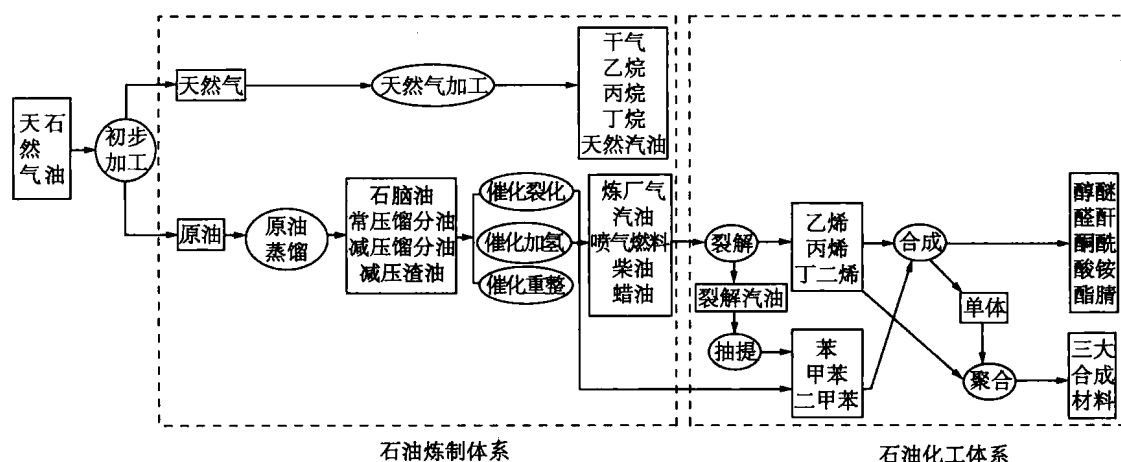


图 1-1 石油化学工业生产体系示意图

二、石油化学工业发展概况

(一) 石油炼制工业体系的发展

石油炼制工业是把原油通过石油炼制过程加工为各种石油产品的工业，包括炼油厂、石油炼制的研究和设计机构等。炼油厂中的主要生产装置通常有：原油蒸馏(常、减压蒸馏)、

催化裂化、加氢裂化、延迟焦化、催化重整以及炼厂气加工、石油产品精制等装置。

石油炼制工业始于 19 世纪初的欧美，经过 100 多年的发展，特别是第二次世界大战的刺激，现在石油炼制工业已成为最大的加工工业之一。

1823 年，俄国建立了第一座釜式蒸馏工厂炼制石油。1854 年，美国建立了最早的原油分馏装置。1860 年，在宾夕法尼亚州的泰特斯维尔建造了美国第一座炼油厂，投资 15000 美元。至 19 世纪末全世界已建设了许多炼油厂或炼油装置，大都采用釜式间歇蒸馏或釜式连续蒸馏，主要生产照明用的煤油。当时，汽油和重质油没有找到用途，一度成了炼油厂难以处理的废料。1876 年，俄国建造了一座从重质油中大规模炼制润滑油的工厂。不久，石油润滑油开始在各个应用领域取代动植物油脂。随后，发明了燃烧重质油的喷嘴（燃烧器），重质油开始用作锅炉燃料，并逐渐成了各工业部门以至铁路和水运部门不可缺少的燃料。

19 世纪 80 年代初，煤油灯因电灯的出现而逐渐被淘汰。特别当 19 世纪末叶，汽车发动机和柴油发动机相继问世以后，汽油和柴油很快取代灯用煤油的地位。由于汽车工业的突飞猛进，以及第一次世界大战的刺激，汽油需要量激增，仅从原油蒸馏（即一次加工）中得到的汽油已远不能满足需要，人们进行了把大分子烃类裂化成小分子烃类的试验。1913 年液相裂化工艺首先实现了工业化，在一定的压力和温度下进行石油馏分的热裂解，获得了更多的汽油。1930 年，美国建成延迟焦化装置，利用减压渣油生产轻质油品和石油焦。自 20 世纪 20 年代初，一系列热裂化装置先后投产，炼油技术开始从一次加工发展到二次加工。1925 年后，化学工程的发展和实际应用，管式炉、泡罩塔、汽提塔等设备的采用，促进了炼油技术的发展。

现代炼油工业开始于第二次世界大战前后。20 世纪 40 年代是炼油工业由热加工转向催化加工的时期。1936 年固定床催化裂化工艺实现工业化，这是炼油工业发展中的一项重大突破。以后相继出现的流化床催化裂化装置（1942 年）和移动床催化裂化装置（1943 年），掀起了建设催化裂化装置的高潮。50 年代是炼油工业催化加工全面发展的时期。美国环球油品公司于 1949 年开发了固定床铂重整工艺；此后又出现了流化床催化重整（1952 年）和移动床催化重整（1955 年）工艺，其中以固定床催化重整占主导地位。重整装置副产大量廉价氢气，又促进了加氢技术的发展，于是汽油、柴油和润滑油的加氢精制装置相继投产。此外，开始使用电化学精制和分子筛精制工艺，并出现了流化焦化装置，同时开始大量生产合成润滑油。60 年代初期，全世界原油年加工能力已达到 10.46 亿吨，催化裂化加工能力约占原油加工能力的 21.45%，催化重整加工能力约占 9.9%，加氢精制加工能力约占 10.6%。催化重整副产大量氢气以及喷气式飞机的发展，促进了加氢裂化工艺的开发。1959 年，第一套加氢裂化装置在美国投产以后，其发展愈来愈快，大有取代催化裂化的趋势。面对这一挑战，催化裂化工艺不断革新；60 年代出现分子筛催化裂化，以及采用极短反应接触时间的提升管裂化技术，大大提高了产品产率、油品质量，并降低了催化剂的损耗，使催化裂化工艺经受住了考验。70 年代，中东战争开始后，随之而来的两次石油价格上涨给炼油工业带来了冲击，迫使一些炼油公司停建新炼油厂，并关闭一部分炼油厂，而致力于增加二次加工能力，以便充分利用原油，提高石油产品的产率。因此，全世界的原油加工总能力上升速度明显减慢，并从 1982 年起，出现了逐年下降的情况。另一方面，催化裂化、催化重整、延迟焦化等加工能力却继续增加。这使得炼油工业的装置结构发生了变化，加工深度增加了。随着原油日益变重变差，各炼油公司都大力改进催化

剂、革新工艺流程、改变操作条件、采用高效节能设备，以适应原料变劣、操作变苛刻、产品方案要求灵活、环保要求日益严格的需要。出现了更多的含硫重质油转化新工艺，各种产品的加氢精制和重质油加氢脱硫工艺的应用更加普遍，同时也研制出不少新型催化剂。这使炼油装置的能耗明显下降，并且使世界炼油工业在节能和环保方面都取得了大进展。

虽然我国最早发现和应用石油，但近代石油工业起步却较晚，大量进口石油产品。1949年全国解放时，我国仅延长、玉门、独山子等地有小型炼油厂，加工当地产的天然石油。东北地区的大连、锦西建有150万吨/年处理进口天然石油装置，在抚顺等地建有部分人造石油装置。到1948年为止，全国累计生产石油仅308万吨。

全国解放以后我国石油炼制工业得到了飞速的发展，大体经历了四个阶段：

(1)探索成长阶段

20世纪50年代。在1958年我国建立了第一座现代化的处理量为100万吨/年的炼油厂，并于1959年发现了有重要标志性的大庆油田。

(2)快速发展阶段

从20世纪60年代到70年代。主要是1965年结束对进口石油的依赖，实现自给，还相继发现并建成了胜利、大港、长庆等一批油气田，全国原油产量迅猛增长，1978年突破1亿吨大关，我国从此进入世界主要产油大国行列。掌握了原油常减压蒸馏、延迟焦化、催化裂化、加氢裂化、催化重整、溶剂精制、脱蜡等炼油技术。

(3)稳步发展阶段

20世纪80年代。这一阶段石油工业的主要任务是稳定1亿吨原油产量。这10年间我国探明的石油储量和建成的原油生产能力相当于前30年的总和，油气总产量相当于前30年的1.6倍。石油炼制技术进入了一个崭新的发展阶段，基本依靠自主开发的技术和装备建设了我国的炼油工业。

(4)战略转移阶段

从20世纪90年代至今。90年代初我国提出了稳定东部、发展西部、开发海洋、开拓国际的战略方针，东部油田成功实现高产稳产，特别是大庆油田连续27年原油产量超过5000万吨，创造了世界奇迹；西部和海上油田、海外石油项目正在成为符合中国现实的油气资源战略接替区。在炼油技术方面先后成功开发包括重油催化裂化、加氢裂化、加氢精制、渣油加氢处理、加氢改质等一系列有特色的成套技术，取得了一批重大的工业化成果。其中重油催化裂化和渣油加氢处理技术已达到国际先进水平。

截至2009年底，我国拥有炼厂150多个，原油一次加工能力达到4.51亿吨/年，居世界第二位，其中规模达到千万吨级的炼厂14家，占总能力的37.3%。随着我国原油加工能力的提高，炼油技术水平也取得较快发展，依靠自主创新，目前已经掌握了建设千万吨级炼厂的能力。近期我国建设的单套炼油装置规模不断提高，如1200万吨/年常减压蒸馏、300万吨/年重油催化、210万吨/年加氢裂化、420万吨/年延迟焦化、410万吨/年加氢精制、150万吨/年催化重整等。

到2020年，我国原油年加工能力要增加2亿吨左右，即相当于每年有1个大型炼油厂投产。届时工业生产的竞争日益激烈，因此要进一步提高装置对高硫、高酸以及重质原油加工的适应性，降低原油成本。依靠技术创新，加大技术改造力度，为提高企业竞争能力提供支撑；同时搞好原油的深度加工和炼化一体化整体协调发展，优化资源配置，最大限度增加

运输燃料和石油化工原料供给，利用先进工艺生产优质、低硫直至无硫的清洁燃料，不断提高原油加工的竞争力。

(二) 石油化工体系的发展

石油化工作为一个新兴工业，是 20 世纪 20 年代随石油炼制工业的发展而形成，于第二次世界大战期间成长起来的。战后，石油化工的高速发展，使大量化学品的生产从传统的以煤及农林产品为原料，转移到以石油及天然气为原料的基础上来。

石油化工始于 20 世纪 20 年代的美国。初创时期是因为石油炼制工业的兴起，产生了越来越多的炼厂气。1920 年，美国采用炼厂气中的丙烯合成异丙醇进行工业生产。这是第一个石油化学品，它标志着石油化工发展的开始。在 20 ~ 30 年代，美国石油化学工业主要利用单烯烃生产化学品。如丙烯水合制异丙醇、再脱氢制丙酮，次氯酸法乙烯制环氧乙烷，丙烯制环氧丙烷等。这些原来由煤和农副产品生产的新产品，大大刺激了石油化工的发展，这些发展使美国的乙烯消费量由 1930 年的 1.4 万吨增加到 1940 年的 12 万吨。第二次世界大战前夕至 40 年代末，美国石油化工在芳烃产品生产及合成橡胶等高分子材料方面取得了很大进展。战争对橡胶的需要，促使丁苯、丁腈等合成橡胶生产技术的迅速发展。石油化工的不断发展，使美国在 1950 年的乙烯产量增至 68 万吨，重要产品品种超过 100 种，石油化工产品占有机化工产品的 60% (1940 年仅占 5%)。50 年代迎来了石油化工的蓬勃发展，世界经济由战后恢复转入发展时期。合成橡胶、塑料、合成纤维等材料的迅速发展，使石油化工在欧洲、日本及世界其他地区受到广泛的重视。在发展高分子化工方面，欧洲在 50 年代开发成功一些关键性的新技术，并迅速投入了工业生产。进入 60 年代，先后投入生产的还有乙烯氧化制醋酸乙烯酯、乙烯氧氯化制氯乙烯等重要化工产品。石油化工新工艺技术的不断开发成功，使传统上以电石乙炔为起始原料的大宗产品，先后转到石油化工的原料路线上。在此期间，日本、前苏联也都开始建设石油化学工业。日本发展较快，仅十多年时间，其石油化工生产技术已达到国际先进水平。前苏联在合成橡胶、合成氨、石油蛋白等生产上，有突出成就。石油化工新技术特别是合成材料方面的成就，使生产上对原料的需求量猛增，推动了烃类裂解和裂解气分离技术的迅速发展。在此期间，围绕各种类型的裂解方法开展了广泛的探索工作，开发了多种管式裂解炉和多种裂解气分离流程，使产品乙烯收率大大提高、能耗下降。西欧各国与日本，由于石油和天然气资源贫乏，裂解原料采用了价格低廉并易于运输的中东石脑油，以此为基础，建立了大型乙烯生产装置，大踏步地走上发展石油化工的道路。70 年代是石油化工发展的新阶段，1973 年后世界原油价格不断上涨，1983 年以来又趋下跌，价格大起大落，使石油化工企业者对原料稳定、持久供应产生忧虑。发达国家改革生产结构，调整设备开工率，以适应新的经济形势。发展中国家尤其是产油国近年也在大力发展石油化工。

我国石化工业于 50 年代末 60 年代初开始起步。随着大庆油田的开发，原油产量的大幅度增长，炼油工业的崛起，推动了石油化工的迅速发展。我国石油化工 40 多年的发展大致可以分为三个阶段：起步阶段、发展初期和快速发展时期。

(1) 起步阶段

从 60 年代初到 1975 年，这阶段以兰化公司和上海高桥的炼厂气利用为起点，随后兰化公司引进砂子炉裂解制乙烯技术，与此同时，地方上又建起了一批蓄热炉中冷油吸收制乙烯装置。在这 15 年时间里，乙烯从无到有发展，产量由 0.07 万吨增长到 6.47 万吨，年增长率为 32.7%。虽然年增长率高，但乙烯产量的绝对值仍很低。这阶段的特征是以重质油裂

解为主，装置规模小，下游产品品种单一。

(2) 发展初期

1976 年至 1985 年近 10 年时间，是以北京燕山 30 万吨/年大型管式裂解深冷分离装置投产为标志，先后建成燕山石化、上海金山、辽阳化纤、四川维尼纶厂和吉化五大石油化工基地，其中上海、辽化和四川是大型化纤企业。这时期以乙烯为代表的石化工业发展初具规模：乙烯生产能力由 1976 年的 38.29 万吨，增长到 1985 年的 73.54 万吨，生产能力年均增长率 6.7%，同期产量由 13.35 万吨，增长到 65.21 万吨，产量年均增长率 17.2%。这时期的发展特征是乙烯初具规模，下游三大合成材料和有机原料配套发展，规模化生产。以轻油管式裂解分离为主的乙烯工艺技术选择，使我国石化工业较快地跟上国际石化工业的技术水平和发展步伐，不仅为我国石化工业发展开了一个好头，而且促进和推动了相关工业的发展，初步显示出石化工业在我国国民经济中的作用和地位。

(3) 快速发展时期

从 1986 年至今为我国乙烯工业的快速发展时期，也是我国向世界石油化工大国迈进的关键时期，这时期以 70 年代末引进的 4 套 30 万吨/年乙烯(大庆、齐鲁、南京扬子、上海金山)联合装置陆续建成投产为重要标志。这时期的发展特征是乙烯及其下游产品三大合成材料和有机原料能力产量大幅度增长，主要品种跃居世界前列，拥有一批具有一定竞争力的特大型石油化工联合企业，石化产品结构基本适应市场需求。

以石油和天然气原料为基础的石油化学工业，产品应用已深入国防、国民经济和人民生活各领域，今后石油化工仍将得到继续发展。为了适应近年原料价格波动，石油化工企业正在采取多种措施。例如，生产乙烯的原料多样化，使烃类裂解装置具有适应多种原料的灵活性；石油化工和炼油的整体化结合更为密切，以便于利用各种原料；工艺技术的改进和新催化剂的采用，提高产品收率，降低生产过程的能耗及原料消耗；调整产品结构，发展精细化工，开发具有特殊性能、技术密集型新产品、新材料，以提高经济效益，并对石油化工生产环境污染进行防治等。

世界经济强国无一不是炼油和石化工业强国。目前我国原油加工能力居世界第二位，乙烯生产能力居世界第三位，但人均生产能力不高。大力发展炼油化工是高速发展国民经济的需要。

三、石油化学工业在国民经济中的作用

石油化学工业是基础性产业，它为农业、能源、交通、机械、电子、纺织、轻工、建筑、建材等工农业和人民日常生活提供配套及服务，人们的吃穿住行离不开它，在国民经济中占有举足轻重的地位。是化学工业的重要组成部分，在国民经济的发展中有重要作用，是我国的支柱产业部门之一。

(一) 石油化学工业是能源的主要提供者

1859 年，Drake 油井钻探成功标志着石油工业的诞生。自此，石油便逐渐取代木柴和煤成为世界最为重要的能源和化工原料，且被称之为“工业的血液”。从 20 世纪 50 年代开始石油就跃居在世界能源消费首位。到目前为止，石油炼制生产的汽油、煤油、柴油、重油以及天然气仍是当前主要能源的主要供应者之一。目前，全世界石油和天然气消费量约占总能耗量 60%。石油燃料是使用方便、较洁净、能量利用效率较高的液体燃料。各种高速度、大功率的交通运输工具和军用机动设备，如飞机、汽车、内燃机车、拖拉机、坦克、船舶和

舰艇，它们的燃料主要都是石油炼制工业提供的。

（二）石油化学工业是材料工业的支柱

金属、无机非金属材料和高分子合成材料，被称为三大材料。除合成材料外，石油化工还提供了绝大多数的有机化工原料，在属于化工领域的范畴内，除化学矿物提供的化工产品外，石油化工生产的原料，在各个部门大显身手。

（三）石油化学工业是农业的保障

农业是我国国民经济的基础产业。石化工业提供的氮肥占化肥总量的 80%，农用塑料薄膜的推广使用，加上农药的合理使用以及大量农业机械所需各类燃料，形成了石化工业支援农业的主力军。

（四）石化工业与各行业息息相关

现代交通工业的发展与燃料供应息息相关，可以毫不夸张地说，没有燃料，就没有现代交通工业。金属加工、各类处在运动中的机械，都需要一定数量的各种润滑剂（润滑油、润滑脂），以减少机件的摩擦和延长使用寿命。当前，润滑剂的品种达数百种，绝大多数是由石油炼制工业生产的。建材工业是石化产品的新领域，如塑料门窗、铺地材料、涂料被称为化学建材。轻工、纺织工业是石化产品的传统用户，新材料、新工艺、新产品的开发与推广，甚至航天，无不有石化产品的身影。当前，高速发展的电子工业以及诸多的高新技术产业，对石化产品，尤其是以石化产品为原料生产的精细化工产品提出了新要求，这对发展石化工业是个巨大的促进。

同时，石化企业都是集中建设一批生产装置，形成大型石化工业区。在区内，炼油装置为“龙头”，为石化装置提供裂解原料，如轻油、柴油，并生产石化产品；裂解装置生产乙烯、丙烯、苯、二甲苯等石化基本原料；根据需求建设以上述原料为主生产合成材料和有机原料的系列生产装置，其产品、原料有一定比例关系。建设石化工业区要投入大量资金，厂址适当，不但要保证原料和产品的运输，而且要有充分的电力、水供应及其他配套的基础工程设施。各生产装置需要大量标准、定型的机械、设备、仪表、管道和非定型专用设备。制造机械设备涉及材料品种多，要求各异，有些关键设备需在国际市场采购。所有这些都需冶金、电力、机械、仪表、建筑、环保各行业支持。石化行业是个技术密集型产业。生产方法和生产工艺的确定，关键设备的选型、选用、制造等一系列技术，都要求由专有或独特的技术标准所规定，如从国外引进，要支付专利或技术使用费。因此，只有加强基础学科，尤其是有机化学、高分子化学、催化、化学工程、电子计算机、自动化等方面的研究工作，加强相关专业技术人员的培养，使之掌握和采用先进科研成果，再配合相关的工程技术，石化工业才有可能不断发展，登上新台阶。

第二节 石油的来源及开采

一、石油的形成

石油一词来源于拉丁语 petro（岩石）与 oleum（油），二者拼起来即石油（petroleum）。石油是由碳氢化合物组成的复杂混合物，它包括气体、液体及固体（煤炭除外），能从中提取汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡、沥青等。原油是指从地下开采出来的液体油料。按这个定义，石油包括原油、天然气、油页岩干馏油等。不过，习惯上一般将石油与原油二词交换

使用或相提并论。

目前就石油的成因有两种说法：①无机论，即石油是在基性岩浆中形成的；②有机论，即各种有机物如动物、植物、特别是低等的动植物像藻类、细菌、蚌壳、鱼类等死后埋藏在不断下沉缺氧的海湾、三角洲、湖泊等地，在高温高压与厌氧细菌的多种因素共同作用下经过漫长的演化形成的混合物。石油与煤一样属于化石燃料。

最早提出“石油”一词的是公元 977 年中国北宋编著的《太平广记》。最早给石油以科学命名的是我国宋代著名科学家沈括(1031 ~ 1095 年，浙江钱塘人)。他在百科全书《梦溪笔谈》中，把历史上沿用的石漆、石脂水、火油、猛火油等名称统一命名为石油，并对石油作了极为详细的论述。“延境内有石油……予疑其烟可用，试扫其煤以为墨，黑光如漆，松墨不及也。……此物后必大行于世，自予始为之。盖石油至多，生于地中无穷，不若松木有时而竭。”“石油”一词，首用于此，沿用至今。沈括曾于 1080 ~ 1082 年任延安路经略使，对延安、延长县一带的石油资源亲自作了考察，还第一次用石油制成石油炭黑(黑色颜料)，并建议用石油炭黑取代过去用松木、桐木炭黑制墨，以节省林业资源。他首创的用石油炭黑制作的墨，久负盛名，被誉为“延州石液”。事实证明，我国有大量的石油蕴藏，石油和石油产品不仅自给有余，还出口国外几十个国家和地区，确实“生于地中无穷”，并“大行于世”。900 多年前，我国人民对石油就有了这样的评价，在世界上是罕见的，尤其是对未来石油潜力的预言，更是难能可贵的。

二、石油的勘探

从寻找石油到利用石油，大致要经过寻找、开采、输送和加工等环节，它们一般又分别称为“石油勘探”、“油田开发”、“油气集输”和“石油加工”。

“石油勘探”是在石油地质学理论指导下利用各种物探设备并结合在可能含油气的区域内确定油气层的位置。它有许多方法，但地下是否有油，最终要靠钻井的机械设备在含油气的区域钻探出一口石油井并录取该地区的地质资料以确定是否有油。一个国家在钻井技术上的进步程度，往往反映了这个国家石油工业的发展状况，因此，有的国家竞相宣布本国钻了世界上第一口油井，以表示他们在石油工业发展上迈出了最早的一步。

我国石油资源集中分布在渤海湾、松辽、塔里木、鄂尔多斯、准噶尔、珠江口、柴达木和东海陆架八大盆地，其可采资源量 172 亿吨，占全国的 81.13%；天然气资源集中分布在塔里木、四川、鄂尔多斯、东海陆架、柴达木、松辽、莺歌海、琼东南和渤海湾九大盆地，其可采资源量 18.4 万亿立方米，占全国的 83.64%。

自 20 世纪 50 年代初期以来，我国先后在 80 多个主要的大中型沉积盆地开展了油气勘探，发现油田 500 多个。

在全世界范围内，经过近 100 年的勘探活动，未经勘探的处女地所剩无几，容易寻找的油气田大多被发现。对能源不断增长的需求，以及勘探难度的越来越大，是摆在全世界石油勘探者面前的一大矛盾。世界石油勘探面临着极为严峻的挑战，向新的深度(深层勘探)、新的领域(天然气、非常规气、非构造油气藏)进军是当今油气勘探的总趋势。

三、石油的开采

油田开发是指在认识和掌握油田地质及其变化规律的基础上，在油藏上合理的分布油井

和投产顺序，以及通过调整采油井的工作制度和其他技术措施，把地下石油资源采到地面的全过程。

采油井分两种类型：即自喷井和机械采油井。自喷井井口的设备一般有采油树、清蜡设备(如绞车、钢丝、刮蜡片)、油嘴、水套加热炉、油气计量分离器等。机械采油井目前一般采用有深井泵(即管式泵)、水力活塞泵、电动潜油泵和射流泵四种采油方式。机械采油井场的工艺设备和辅助设备主要有采油树、油气计量分离器、加热和清蜡设备及采油机械。

油田开采过程中要根据开发目标通过生产井和注入井对油藏采取各项工程技术措施，提高注采量，改善油层渗流条件及油、水井技术状况，提高采油速度和最终采收率，高效率地将石油举升到地面进行分离和计量。

四、石油集输

石油和天然气由油井流到地面以后，又如何把它们从一口口油井上集中起来，并把油和气分离开来，再经初步加工成为合格的原油和天然气分别储存起来或者输送到炼油厂，这就是通常称之为“油田集输技术”和“油田地面建设工程”。

油田的集输技术和建设，是据不同油田的地质特点和原油性质，不同的地理气候环境，以及油田开发进程的变化而选定、而变化的。例如，由于原油黏度大小、凝固点高低的不同，高寒与炎热地区的差别，对原油的集输技术就有很大的影响；又如，有的原油和天然气中，因含硫化氢，需经脱硫后才能储存和输送出去，这就要有相应的脱硫技术和建设；再如，当油田开发进入中、后期，油井中既有油、气，又有大量的水，不仅要把油、气分离开来，而且还要把水分离出来，把油、气处理成合格的产品，把水也要处理干净，以免污染环境……如此等等的众多问题所涉及的众多技术与工程建设，都是油田建设的主要内容。

原油集输就是把油井生产的油气收集、输送和处理成合格原油的过程。这一过程从油井井口开始，将油井生产出来的原油和伴生的天然气产品，在油田上进行集中和必要的处理或初加工。使之成为合格的原油后，再送往长距离输油管线的首站外输，或者送往矿场油库经其他运输方式送到炼油厂或转运码头；合格的天然气集中到输气管线首站，再送往石油化工厂、液化气厂或其他用户。

概括地说油气集输的工作范围是指以油井为起点，矿场原油库或输油、输气管线首站为终点的矿场业务。

一般油气集输系统包括：油井、计量站、接转站、集中处理站，这叫三级布站。也有的是从计量站直接到集中处理站，这叫二级布站。集中处理、注水、污水处理及变电建在一起的叫联合站。

油井、计量站、集中处理站是收集油气并对油气进行初步加工的主要场所，它们之间由油气收集和输送管线联接。

五、石油加工

将输送到炼油厂的原油按要求炼制出不同的石油产品如汽油、柴油、煤油等。本书第三章至第六章将对此部分内容进行详细介绍。

第三节 石油的组成及性质

一、天然气的化学组成

天然气的主要成分是甲烷，分子式为 CH_4 ，此外还含有少量 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烷烃和更少量较高碳原子数的烷烃或其他烃类。除烃类之外，天然气一般还含有少量非烃气体，如 CO_2 、 H_2S 、 N_2 、 He 和 Ar 。多数天然气中甲烷含量超过 80%，因此天然气的热值非常高。有的天然气经加工处理可以回收液化石油气或天然汽油。经处理的天然气在组成上有较大的变化。 H_2S 在各地天然气中的含量往往差别很大，高含硫的天然气在使用中存在设备腐蚀和大气污染问题，在使用前应先通过净化处理。 He 在天然气中的含量也因产地而异，但总的来看 He 在天然气中的含量远高于它在大气中的含量，因此天然气是工业氦的主要来源。

二、原油的化学组成

(一) 原油的一般性质和元素组成

1. 原油的一般性质

石油的性质因产地而异，大部分原油是暗色的，通常呈黑色、褐色，少数为暗绿、黄色，并且有特殊气味。原油在常温下多为流动或半流动的黏稠液体。相对密度 d_4^{20} 在 0.800 ~ 0.980 之间，黏度范围很宽，凝固点差别很大(30 ~ -60℃)，沸点范围为常温到 500℃ 以上，可溶于多种有机溶剂，不溶于水，但可与水形成乳状液。我国主要原油的相对密度多在 0.850 ~ 0.950 之间，特点是含蜡较多，凝固点高，硫含量低，镍、氮含量中等，钒含量极少。除个别油田外，原油中汽油馏分较少，渣油占 1/3，属偏重的常规原油。表 1-1 为我国主要原油的一般性质。

原油之所以在外观和物理性质上存在差异，根本原因在于其化学组分不完全相同。原油既不是由单一元素组成的单质，也不是由两种以上元素组成的化合物，而是由各种元素组成的多种化合物的混合物。因此，其性质就不像单质和纯化合物那样确定，而是所含各种化合物性质的综合体现。

2. 原油的元素组成

世界上各国油田所产原油的性质虽然千差万别，但它们的元素组成基本一致。最主要的元素是碳和氢。碳氢两种元素占 96% ~ 99%，其中碳占 83% ~ 87%，氢占 11% ~ 14%。其余的硫、氮、氧和微量元素总含量不超过 1% ~ 4%。原油中所含各种元素并不是以单质形式存在，而是以相互结合的各种碳氢及非碳氢化合物的形式存在。

(二) 原油的化学组成

原油是一种主要由碳氢化合物组成的复杂混合物，原油中包含的化合物种类数以万计。但它们主要由烃类和非烃类组成，此外还有少量无机物。

1. 烃类化合物

烃类化合物(即碳氢化合物)是石油的主要成分，是石油加工和利用的主要对象。石油中的烃类包括烷烃、环烷烃、芳烃。石油中一般不含烯烃和炔烃，二次加工产物中常含有一定数量的烯烃。

表 1-1 我国主要原油的一般性质

原油名称	大庆	胜利	大港	孤岛	辽河	华北	中原	塔里木	塔河
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.8554	0.9005	0.8697	0.9495	0.9204	0.8837	0.8466	0.8649	0.9269
运动黏度(50℃)/mm ² ·s ⁻¹	20.19	83.36	10.38	333.7	109.0	57.1	10.32	8.169	629.8
凝点/℃	30	28	22	2	17(倾点)	36	33	-2	-17
蜡含量(质量分数)/%	26.2	14.6	11.6	4.9	9.5	22.8	19.7	—	3.4
庚烷沥青质(质量分数)/%	0	<1	0	2.9	0	<0.1	0	—	8.5
残炭(质量分数)/%	2.9	6.4	2.9	7.4	6.8	6.7	3.8	5.10	12.17
灰分(质量分数)/%	0.0027	0.02	—	0.096	0.01	0.0097	—	0.03	0.041
硫含量(质量分数)/%	0.10	0.80	0.13	2.09	0.24	0.31	0.52	0.701	1.94
氮含量(质量分数)/%	0.16	0.41	0.24	0.43	0.40	0.38	0.17	0.284	0.28
镍含量/μg·g ⁻¹	3.1	26.0	7.0	21.1	32.5	15.0	3.3	2.98	27.3
钒含量/μg·g ⁻¹	0.04	1.6	0.10	2.0	0.6	0.7	2.4	15.60	194.6

(1) 烷烃

凡是分子结构中碳原子之间均以单键相互结合，其余碳价都为氢原子所饱和的烃叫做烷烃，由于碳原子的键被氢原子占满，所以烷烃又称为饱和烃，其分子通式为 C_nH_{2n+2} 。式中 n 表示碳原子数， $2n+2$ 为氢原子数。由通式可以写出任意一个烷烃的分子式。由于组成烃的碳和氢的原子数目不同，结果就使石油中含有大大小小差别悬殊的烃分子。烷烃是组成原油的基本组分之一。某些原油中烷烃含量高达 50%~70%。也有一些原油的烷烃含量较低，只有 10%~15%。原油中的烷烃包括正构烷烃和异构烷烃，凡烷烃分子主碳链上没有支碳链的称为正构烷烃，而有支链结构的称为异构烷烃。烷烃存在于原油整个沸点范围中，但随着馏分沸点升高，烷烃含量逐渐减少。

常温常压下烷烃有气态、液态、固态三种状态。 $C_1 \sim C_4$ 的烷烃是气态， $C_5 \sim C_{15}$ 的烷烃是液态， C_{16} 以上的烷烃是固态。

$C_1 \sim C_4$ 的气态烷烃主要存在于石油气体中。石油气体可分为天然气和石油炼厂气两类。炼厂气是石油加工过程中产生的，主要含有气态烷烃以及烯烃、氢气、硫化氢等。石油气通常含有少量易挥发的液态烃蒸气，液态烃含量低于 100g/m^3 的石油气称为干气，含量高于 100g/m^3 的石油气称为湿气。

$C_5 \sim C_{11}$ 的烷烃存在于汽油馏分中， $C_{11} \sim C_{20}$ 的烷烃存在于煤、柴油馏分中， $C_{20} \sim C_{36}$ 的烷烃存在于润滑油馏分中。

烷烃的化学性质较安定，但在加热或催化剂以及光的作用下，会发生氧化、卤化、硝化、热分解以及催化脱氢、异构化等反应。这些反应是石油深度加工的理论基础。

(2) 环烷烃

环烷烃的化学结构与烷烃有相同之处，分子中的碳原子之间均以单键相互结合，其余碳价均与氢原子结合。其碳原子相互连接成环状，故称为环烷烃。由于环烷烃分子中所有碳价都已饱和，因而它也是饱和烃。其分子通式为 C_nH_{2n} 。环烷烃也是原油的主要组分之一，含

量仅次于烷烃。最常见的是五个碳原子或六个碳原子组成的环，前者叫环戊烷，后者叫环己烷，原油中的环烷烃主要是环戊烷和环己烷的同系物。环烷烃有单环、双环和多环，有的还含有苯环。环烷烃大多含有长短不等的烷基侧链。

环烷烃在石油馏分中的含量一般随馏分沸点的升高而增多，但在沸点较高的润滑油馏分中，由于芳烃含量的增加，环烷烃含量逐渐减少。

单环环烷烃主要存在于轻汽油等低沸点石油馏分中，重汽油中含有少量双环环烷烃。煤油、柴油馏分中除含有单环环烷烃外，还含有双环及三环环烷烃。在高沸点石油馏分中，还有三环以上的稠环环烷烃。

环烷烃的化学性质与烷烃相似，但活泼些。在一定条件下同样可以发生氧化、卤化、硝化、热分解等反应。环烷烃在一定条件下能脱氢生成芳烃，是生产芳烃的重要原料。

(3) 芳香烃

由六个碳原子和六个氢原子组成的环状化合物称为苯，含有苯环结构的烃类化合物，称为芳香烃化合物，简称芳烃。是一种碳原子为环状联结结构，单双键交替的不饱和烃，其分子通式有 C_nH_{2n-6} 、 C_nH_{2n-12} 、 C_nH_{2n-18} 等，最简单的芳香烃是苯、甲苯、二甲苯。它最初是由天然树脂、树胶或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。芳香烃都具有苯环结构，但芳香烃并不都有芳香味。芳烃有单环、双环和多环，也是原油的主要组分之一。含量通常比烷烃和环烷烃少。有的芳烃含有长短不等的烷基侧链。有些多环芳烃具有荧光，这是有些油品能发出荧光的原因。

芳烃在石油馏分中的含量随馏分沸点的升高而增多。

石油中的烷烃、环烷烃、芳烃常常是互相包含，一个分子中往往同时含有芳香环、环烷环及烷基侧链。

(4) 不饱和烃

不饱和烃在原油中含量极少，主要是在二次加工过程中产生的。催化裂化产品中含有较多的不饱和烃，主要是烯烃，也有少量二烯烃，但没有炔烃。

烯烃的分子结构与烷烃相似，即呈直链或直链上带支链。但烯烃的碳原子间有双价键。凡是分子结构中碳原子间含有双价键的烃称为烯烃，分子通式有 C_nH_{2n} 、 C_nH_{2n-2} 等。分子间有两对碳原子间为双键结合的则称为二烯烃。

烯烃的化学安定性差，易氧化生成胶质。

2. 非烃类化合物

原油中还含有相当数量的非烃类有机物——烃的衍生物。这类化合物的分子中除含有碳氢元素外，还含有氧、硫、氮等，其元素含量虽然很少，但组成化合物的量一般占原油总量的 10% ~ 20%；少数原油中非烃类有机物的含量甚至高达 60%。这些非烃类有机物含量虽然不同，但大都对原油的加工及产品质量带来不利影响，在原油的炼制过程中应尽可能将它们除去。此外，原油中所含微量的氯、碘、砷、磷、镍、钒、铁、钾等元素，也是以化合物的形式存在。其含量少，对石油产品的影响不大。

非烃化合物主要包括含硫、含氮、含氧化合物以及胶状沥青状物质。

(1) 含硫化合物

硫含量常作为评价石油的一项重要指标，原油硫含量一般低于 0.5%。含硫化合物在石油馏分中的分布一般是随着石油馏分沸程的升高而增加，其种类和复杂性也随着馏分沸程升高而增加。汽油馏分的硫含量最低，减压渣油中的硫含量最高，我国大多数原油中约有

70% 的硫集中在减压渣油中。

原油中的硫多以有机硫的形态存在，极少以元素硫存在，含硫化合物按性质划分时，可分为酸性含硫化合物如元素硫(S)、硫化氢(H_2S)、硫醇(RSH)等；中性含硫化合物如硫醚(RSR')和二硫化物(RSSR')等；还有对热稳定含硫化合物如噻吩及其同系物。

酸性含硫化合物是活性硫化物，对金属设备有较强的腐蚀作用。硫醇主要存在于汽油馏分中，具有极难闻的特殊臭味；对热不稳定；中性硫化物是非活性硫化物，对金属设备无腐蚀作用，但受热分解后会转变成活性硫化物，主要存在于轻馏分和中间馏分中；对热稳定性硫化物也是非活性硫化物，对金属设备无腐蚀作用，主要存在于石油的中间馏分和高沸点馏分中。原油中的含硫化合物会给石油加工过程和石油产品质量带来腐蚀设备、影响产品质量、污染环境以及使催化剂中毒等许多危害。炼油厂常采用碱精制、催化氧化、加氢精制等方法除去油品中的硫化物。

(2) 含氮化合物

原油氮含量通常在 0.05% ~ 0.5% 之间。我国原油含氮量偏高，在 0.1% ~ 0.5% 之间。氮化合物含量随石油馏分沸点的升高而迅速增加，约有 80% 的氮集中在 400℃ 以上的渣油中。我国大多数原油的渣油集中了约 90% 的氮。

原油中的氮化合物可分为碱性含氮化合物和非碱性含氮化合物两大类。碱性含氮化合物主要有吡啶系、喹啉系、异喹啉系和吲哚系；弱碱性和非碱性含氮化合物主要有吡咯系、吡啶系和呋喃系以及卟啉化合物。卟啉化合物是重要的生物标志物质，在研究石油的成因中有重要的意义。

原油中的非碱性含氮化合物性质不稳定，易被氧化和聚合生成胶质，是导致石油二次加工油品颜色变深和产生沉淀的主要原因。在石油加工过程中碱性氮化物会使催化剂中毒。石油及石油馏分中的氮化物应精制予以脱除。

(3) 含氧化合物

原油中的氧含量很少，一般在千分之几范围内，只有个别地区原油含氧量达 2% ~ 3%。原油中的氧含量随馏分沸点升高而增加，主要集中在高沸点馏分中，大部分富集在胶状沥青状物质中。胶状沥青状物质中的氧含量约占原油总含氧量的 90% ~ 95%。

原油中的含氧化合物包括酸性含氧化合物和中性含氧化合物，以酸性含氧化合物为主。酸性含氧化合物包括环烷酸、芳香酸、脂肪酸和酚类等，总称为石油酸。中性含氧化合物包括酮、醛和酯类等，可氧化生成胶质，影响油品的使用性能。

环烷酸在石油馏分中的分布较特殊，中间馏分(沸程 250 ~ 400℃)环烷酸含量最高，低沸点馏分及高沸点重馏分中含量都较低。环烷酸呈弱酸性，容易与碱反应生成各种盐类，也可与很多金属作用而腐蚀设备；酚有强烈的气味，呈弱酸性。石油馏分中的酚可以用碱洗法除去。酚能溶于水，炼油厂污水中常含有酚，导致环境污染。

(4) 胶状沥青状物质

胶状沥青状物质是结构复杂、组成不明的高分子化合物的复杂混合物。胶状沥青状物质大量存在于减压渣油中。原油中的大部分硫、氮、氧以及绝大多数金属均集中在胶状沥青状物质中。一般把石油中不溶于低分子($C_5 \sim C_7$)正构烷烃，但能溶于热苯的物质称为沥青质。既能溶于苯，又能溶于低分子($C_5 \sim C_7$)正构烷烃的物质称为可溶质，渣油中的可溶质实际上包括了饱和分、芳香分和胶质。

胶质通常为褐色至暗褐色的黏稠且流动性很差的液体或无定形固体，受热时熔融，具有