

## 引 言

人們称石油为“烏金”或者“黑血”，是因为石油对生产建設具有巨大的經濟意义。

資本主义国家認为我国是一个石油貧乏的国家。但解放以后，由于党的正确領導，在苏联专家无私的帮助下，我們已經找到了很多石油。在克拉瑪依、四川等地都已經鑽出了大量的原油，而且油的品質还非常好。

在社会主义建設的总路綫的鼓舞下，全国各地破除迷信，解放思想，全党全民办工业，石油工业也有了較高速度的发展。

人类很早就知道了石油这种东西，但是开始广泛利用却还不到一百年。在这数十年中，石油利用的发展是飞速的，同时为了使石油加工产品滿足各方面在数量及質量上的要求，在这时期內，加工方法的进步也是很快的。

目前石油产品的种类已經达到几千种，最重要的是机車的燃料，如汽油、航空煤油、柴油等；其次是各种潤滑油，如机油、方棚油、錠子油等都是从石油产品做出来的。

利用石油廢气还可以制造塑料、人造橡胶、人造纖維和人造皮革等产品。制造电气工业中用的各种絕緣油、絕緣漆也都少不了石油产品。农村中点灯的洋油、洋蜡也都是石油产品；打字用和包装用的蜡紙也需要用从石油中提煉出来的蜡

做成；城市里擦地板的地蜡，擦皮鞋的鞋油也都是用石油产品制成的。铺马路的柏油是石油经精炼后剩下的残渣。用柏油还可以做油毛毡和防腐漆。

此外还有药房里的许多药、香料也都少不了石油产品。例如做药膏就必须用凡士林来调合，而凡士林就是石油产品。石油产品的用处是无穷的，不可能在此一一列举。

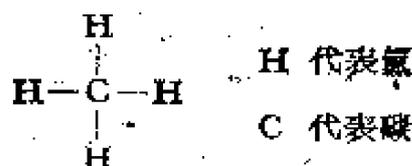
这本小册子主要是简单介绍石油加工的一些方法和几种重要产品的性能及应用。

## 第一章 石油化学

石油是含有许多化合物的复杂的混合物。组成石油的主要元素是碳和氢，碳占石油的 84~85%，氢占石油的 12~14%，剩下的 4~5% 是氧、氮和硫。近年来化学家们又在石油灰中发现了极微量的钒、磷、钾、镍、碘、硅、钙、铁、镁、铝、锰、铅、银、金、铜、钛、铀、锡和砷等元素。

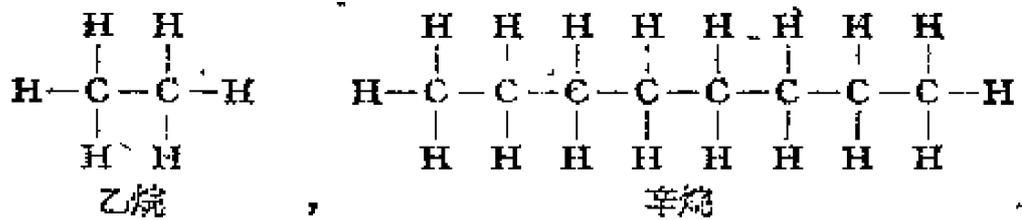
从石油所含的元素种类看，并不太复杂，可是为什么能形成这许多种的化合物呢？原来仅是碳和氢二种元素就能构成几千万种不同的化合物，这一类化合物就叫做烃类。

最简单的烃是由一个碳原子和四个氢原子化合而成的甲烷。甲烷是天然气、石油废气及沼气的主要成分，化学式是：

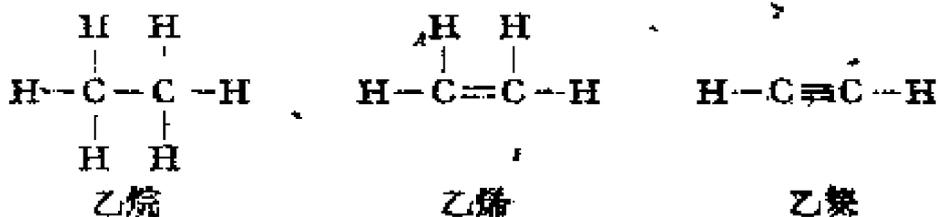


比较复杂的含两个碳原子的同族化合物是乙烷，含三个碳的叫丙烷，依次类推，就有丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬

烷、癸烷等,含碳原子在十以上的称为十一烷、十二烷而至三十六烷,还有比这更多的。它们的分子式写起来就象下面这样:

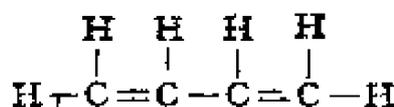


烃类中各种化合物,不仅因为碳的数目不同而有所不同,碳与碳之间的结合形式不同也可以使化合物的性质互不相同。例如上面所写出来的碳与碳之间只是用一条短线连接,这叫做单键,如果碳与碳之间以二条短线连接,就叫做双键,以三条短线连接叫三键。碳与碳之间以双键或三键连接时,氢原子的数目就要相应的减少,例如:

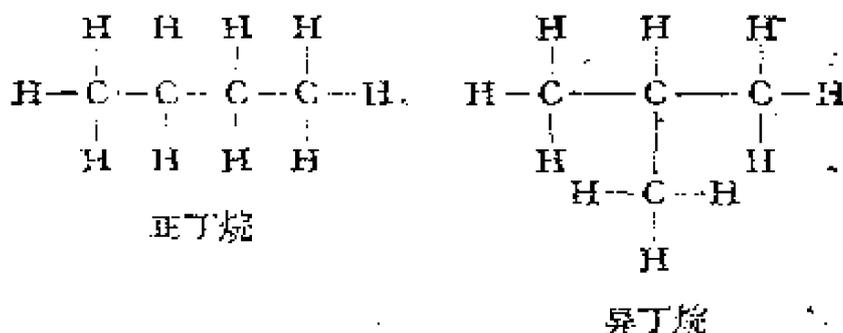


乙烷有六个氢原子,乙烯只有四个氢原子,而乙炔则只有二个氢原子。乙烯是聚氯乙烯、聚苯乙烯等塑料的原料,可以从石油废气中直接取得,也可以从乙烷加热裂化制得;乙炔很广泛地被应用在金属的焊接中,一般是用电石和水作用而产生的,也就是我们平时所叫的“电石气”。

不仅和乙烷相应的有乙烯、乙炔,其他烷烃也都可以有相应的烯及炔,如丙烯、丙炔等。碳原子多的时候还可以有二条双键,如丁二烯。它是人造橡胶的原料,可以从丁烷或丁烯去氢而得。分子式是:



有些化合物含有同样数目的碳原子和氢原子，但因各原子的排列方法不同，也可以使化合物性质不同。象上面的排列方法称为直链，因为所有碳原子都在一直线上。下面两种化合物虽然原子数目都相同，但却有不同的性质：



正丁烷沸点是  $0.6^{\circ}\text{C}$ ，而异丁烷沸点只有  $-10.2^{\circ}\text{C}$ 。这两种化合物含碳及氢的原子数都一样，性质显然不同，称为同分异构体。几种同分异构体的性质见表 1。象异丁烷那样的排列方法称为支链，直链化合物称为“正”，支链化合物称为“异”。支链化合物也可以有双键及三键。

此外再有一种排列方法，那就是环状的。象苯由六个碳原子构成一环，六根碳键，有三根是双键，三根是单键。具有这样环形结构的化合物都称为芳香族烃，因为它们有特殊香味。环上的氢都可以由别的元素(根)来代替，也可以有二个或三个甚至更多的这样的环联在一起。

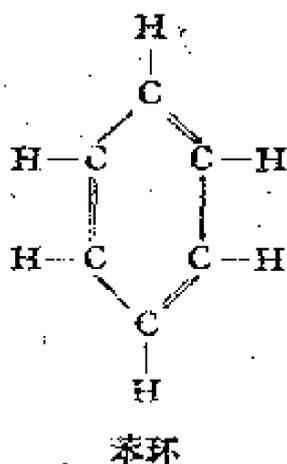
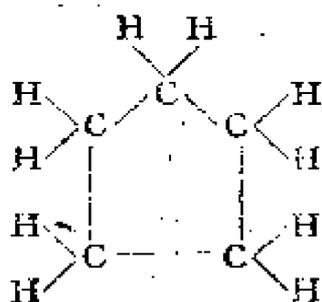


表 1. 几种同分异构体的性质比较

化合物	分子式及结构式	熔点	沸点	比重
正丁烷	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\  &   &   &   &   & & \\  \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} & \\  &   &   &   &   & & \\  & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & &   \end{array}  $	-135	-0.5	0.600
异丁烷	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \\  &   & &   & &   & \\  \text{H} & - \text{C} & & - \text{C} & & - \text{C} & - \text{H} \\  &   & &   & &   & \\  & \text{H} & & \text{H} & - \text{C} & - \text{H} & \\  & & & &   & & \\  & & & & \text{H} & &   \end{array}  $	-145	-10.2	0.603
正戊烷	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\  &   &   &   &   &   & \\  \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\  &   &   &   &   &   & \\  & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} &   \end{array}  $	-131.5	36.2	0.626
异戊烷	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & \text{H} & & & \\  & & &   & & & \\  & \text{H} & \text{H} & - \text{C} & - \text{H} & \text{H} & \text{H} \\  &   & &   & &   &   \\  \text{H} & - \text{C} & & - \text{C} & & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\  &   & &   & &   &   \\  & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \text{H} &   \end{array}  $	-160.5	26	0.621
异戊烷	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & \text{H} & & & \\  & & &   & & & \\  & \text{H} & \text{H} & - \text{C} & - \text{H} & \text{H} & \\  &   & &   & &   & \\  \text{H} & - \text{C} & & - \text{C} & & - \text{C} & - \text{H} \\  &   & &   & &   & \\  & \text{H} & \text{H} & - \text{C} & - \text{H} & \text{H} & \\  & & &   & & & \\  & & & \text{H} & & &   \end{array}  $	-20	9.5	0.613

还有一种环状结构,它没有双键,只有单键。如五碳环的

化合物叫环戊烷，六碳环的化合物称环己烷。



石油就是具有不同数目的碳原子的直链烷烃、环烷烃及芳香族化合物的混合物。此外还包含有少量含硫的、含氮的及含氧的化合物。

这许多烃类化合物中有许多是气体，如甲烷、乙烷、丙烷及丁烷在常温下都是气体。从五个碳原子到十五个碳原子的烷烃是液状，含有十五个碳原子以上的烷烃是固体。芳香烃和环烷烃在常温时或为液体，或为固体。

石油本身是液体，但各处产的石油粘度各不相同。这说明各种烃在石油组成中含量都不一样。一般情况下气体和固体都是溶解在液体中的。在地底下因为压力大，所以气体烃在液体烃中的溶解度大，待采到地面上以后，因压力降低，气体在液体中的溶解度减低，所以气体烃就从液体中分离出来；这就是石油气。石油气的主要组分是甲烷，占石油气组成总量约90%。石油气中还有少量的乙烷、丙烷及丁烷。有些油田中开出来的石油粘度很大，这表示石油中含轻质油类很少，大部分是由重质液体烃（就是含碳原子很多的烃类）和固体烃溶在一起而成的。这种石油的应用价值比较小。

各地所产石油，性质都不一样，我国乌苏、玉门及四川所产石油含烷烃比较多；格罗兹尼、苏拉哈纳、罗马尼亚、加利茨亚、潘西尔佛尼亚和某些墨西哥石油都富含烷烃。

巴庫、恩巴和加利福尼亞石油含環烷烴比較多。含芳香族烴的石油，並不多見，只有婆羅洲和蘇門答拉的石油和蘇聯畢爾姆和馬關普的石油含有豐富的芳香族烴。

石油中所含的烴類很多很多，要把它們一種種分出來，現在這是不可能，有待於繼續研究。如果有一天能把石油中的所有烴類一一分出，石油對國民經濟的意義將更重大。今天石油已經不是單純的作為燃料消耗掉，它也是一種寶貴的化工原料。

## 第二章 石油物理

除了化學成分之外，石油的物理性質對它的運貯、應用和煉制也是非常重要的。那麼什麼是石油的重要的物理性質呢？就是比重、粘度、色澤、沸點、凝固點、導電能力等。

石油是一種具有特殊氣味的液體，比水輕。它的比重在 0.83 到 0.97 之間，那就是說 1 毫升的石油重 0.83 ~ 0.97 克，1 毫升水的重量是 1 克，所謂比重就是同樣體積的石油和水的重量的比例。重於水的石油是不多的，只有蘇聯喬治亞石油，比重為 1.04。石油愈輕含汽油愈多，因為烴類含碳原子愈少，比重就愈輕。汽油是含碳原子最少的液態烴類的混合物。表 2 及表 3 表示烴類中碳原子數目與比重的關係。

由此可見，石油比重愈大，就是汽油部分已經揮發，留下了比較重的部分。

石油粘度是在應用中非常重要的一種性質。石油一般是用管子來輸送的，粘度大通過管子的阻力大，運輸就困難，必須用高壓力的泵，將它打過去。粘度對石油產品的性質也有

表 2. 几种烧烃的比重

化合物名称	分子式	比 重
甲 烷	$\text{CH}_4$	气态
乙 烷	$\text{C}_2\text{H}_6$	气态
丙 烷	$\text{C}_3\text{H}_8$	气态
丁 烷	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	在 $0^\circ\text{C}$ 0.6
戊 烷	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	0.626
己 烷	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	0.660
庚 烷	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	0.684
辛 烷	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	0.704
壬 烷	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	0.718
癸 烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0.730

表 3. 几种环烧烃的比重

化合物名称	分子式	比 重
环 丙 烷	$\text{C}_3\text{H}_6$	0.720
环 丁 烷	$\text{C}_4\text{H}_8$	0.730
环 戊 烷	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	0.751
环 己 烷	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	0.767
环 庚 烷	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	0.810
环 辛 烷	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	—
环 壬 烷	$\text{C}_9\text{H}_{18}$	—
环 癸 烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	—

密切关系,例如灯油粘度大了,灯心就吸不上油来,点灯就有困难。润滑油的粘度看各种产品的用途而定,例如锭子油粘度就不能太大,太大了锭子就转不动;而大机器轴承上用的机油粘度就不能太小,太小了油被轮轴压出,不能起润滑作用。粘度和烃类的分子量大小有密切关系,烃类分子量愈大,即是

說含碳原子愈多，則粘度愈大，含碳原子愈少，則粘度愈小。

粘度往往隨溫度改變而變化。溫度愈高，粘度愈小，溫度愈低，粘度愈大，所以表明粘度時，必須寫明測定粘度時的溫度。石油及其產品的粘度對溫度的變化率是各不相同的，有的油在低溫度時很粘稠，只要溫度稍有提高，立刻變得很稀；也有的油在溫度改變時，粘度改變却並不太大。一般說來，含長鏈烷烴的油粘度對溫度的改變率比較小，含側鏈短的環烷烴多的油粘度對溫度的改變率比較大。作為潤滑油用的石油，粘度對溫度的改變率愈小愈好。

石油的顏色一般是從暗褐色到黑色的，但也有少數的石油是淡紅色、黃色、甚至是白色的，象蘇拉哈納石油就是白色的。石油的顏色愈淡，品質愈佳。

石油在太陽光下能發出不同的螢光，有青色的，有綠色的，也有紫色的。從石油的螢光可以判斷出這石油出產的地方。

各種石油的凝固點也是不同的，格羅茲尼石蜡族石油在零下  $20^{\circ}\text{C}$  已經凝固，而庫頁島所產的奧興斯克石油在零下  $20^{\circ}\text{C}$  還不凝固。一般地說，含蜡高的石油凝固點就高，含蜡低的石油凝固點就低。所謂蜡就是含碳原子很多的直鏈烷類，所以石蜡族石油凝固點高，環烷族石油凝固點比較低。石油本身凝固點低，因此石油製品，如汽油、潤滑油的凝固點也低。

油品的凝固點對其應用關係很大，例如飛機上的汽油及潤滑油，凝固點就愈低愈好。因為高空溫度很低，如果汽油或潤滑油在飛行的過程中凝固了起來，飛機就要出事。油品的凝固點低對北極地區的運輸更有特殊意義。

石油的沸點由它所含的烴類及其組成決定。對每一種烴

类講，含碳原子愈多，沸点就愈高。几种烷烴及环烷烴的沸点見表4。

表4. 几种烷烴及环烷烴的沸点

化合物	分子式	沸点(°C)	化合物	分子式	沸点(°C)
甲烷	CH <sub>4</sub>	-161.5	环丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-34.4
乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-88.3	环丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	18
丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-44.5	环戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	49
丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.5	环己烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	81
戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	36.2	环庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	117
己烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	69	环辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	148
庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98.4	环壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	173
辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	125.8	环癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	201
壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	150.6			
癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	174			

各种石油組成不同，含低級烴类多的，沸点就低；含低級烴类少的，沸点就高。石油沸点愈低，汽油含量愈高。

石油是不能导电的，电气勘探法就是利用这个性质。地下金属矿都是能导电的，惟有石油矿所在地方不导电，所以只要在地面上钻两个孔，放下两个电极，通以电流，在电流最弱的地方就可能含有石油。

因为石油不导电，它的加工产品也不导电，所以从石油中提炼出来的油可以做变压器油；从石油中提炼出来的瀝青可以做絕緣漆。

从各个油田开采出来的石油，成分各不相同，因此物理性质也不一样，加工方法及产品产率和质量也就不同。

一般的講，石油按其成分的不同可分为石蜡基、环烷基及混合基三大类。石蜡基石油以烷烴为主要成分，环烷烴为次

要组分。从这种石油制得的汽油辛烷值比较低，在汽车中燃烧时发生震击现象比较严重。但从这种石油中制造出来的润滑油的粘度对温度的变化率比较小。环烷基石油以环烷烃为主要成分，从这种石油制造出来的汽油辛烷值比较高，性能好。但因为这种石油含沥青质多，所以不宜于制造润滑油，除非用特殊处理。混合基石油则介乎两者之间。

## 第三章 天然石油的加工

### 1. 概 論

上面已经讲过，石油是成千上万种化合物，主要是烃类的混合物。这些化合物在分离状态之下有气体，有液体，也有固体。这样复杂的混合物如不经处理，直接应用是有困难的，同时它的用途也有限。要使石油能够适应各种各样的需要，必须经过加工。不过到目前为止，要把石油中每一成分分离开来，技术上还有困难，而且在工业应用上也还没有这样的要求。因此目前所谓加工，首先还是用蒸馏的方法，将它分成几个馏分。所谓馏分就是在某一范围的温度下能被蒸馏出来的许多化合物的混合物。其次是将用途较差的馏分加工变成更有用的馏分，例如沸点比较高的重质油，将它加热或用催化剂使之分解成沸点比较低的汽油，这种加工方法，称为热裂化及催化裂化。另一种方法是将沸点过低的气态产物加工成沸点合适的汽油，叫做叠合，或者烷化。此外还有因为从有些天然石油做出来的汽油性能不够好，需将其分子结构改变以改善其性能的，这种方法称为异构化。除此之外，石油加工还包括

其他各种产品的精造方法，如润滑油的精制、油品的洗涤，都将在后面比较详细地介绍。

## 2. 蒸 餾

(一) 蒸餾前的预处理 从油井出来的石油含有水、盐、泥土等杂质，还含有大量的石油气。首先使它通过油气分离器，使之与石油气分离。如果原油须运至远处加工或须较长时间的贮藏，则尚须进行拔头蒸馏，将原油中所含大部分汽油先蒸出，这样可以避免在运输及贮藏过程中的蒸发损失，然后再设法除去石油中的水和盐。

水、盐及机械杂质的存在，会给蒸馏带来许多困难。水和油在一起，在油蒸发的时候，水也跟着蒸发，而且大量的水蒸汽跟着油蒸气一起进入蒸馏塔，会使馏出的产品质量降低；同时，蒸发需要加入热量，这样就须消耗较多的燃料。

油中存在的盐是溶解在水中的氯化钠、氯化钙及氯化镁。加热时，一部分盐，尤其是氯化钙及氯化镁就起分解作用而生成游离盐酸，容易腐蚀设备，使设备寿命降低；另一部分盐由于水分的蒸发就沉淀出来，使换热器及其他管路阻塞。所以水和盐的存在，会使蒸馏操作发生困难。一般规定在蒸馏之前，原油的含水量不得超过1%，氯盐含量不得超过每升70~100毫克。

因为油中的盐水和油以乳状液状态存在，所以单靠静置是分不开的，必须采用其他措施。现用方法，有下列三种：

(1) 加入脱乳剂：在石油中加入0.4~0.5%的脱乳剂，加热到50~70°C，不断搅拌，然后静止让它沉淀。这样，盐水即与油分离，沉于底部。将其放去，一部分盐水可以回入原油

中以节省脱乳剂。

可作为脱乳剂的有环烷酸钠或石油磺酸钠，硫化植物油和氧化煤油也都可以应用，总之需用一种具有高度表面活性的物质。可以利用石油提炼厂的煤油酸渣以氢氧化钠皂化来制造脱乳剂。在1958年“七一”献礼中，华东化工学院燃料系学生曾从上海炼油厂的废物——酸渣中制出了贝得洛夫接触剂，这就是脱乳剂的一种。

我国某石油厂用肥皂作脱乳剂，经过工作上的改进，可将含盐在2000~3000毫克/升，含水10~20%的玉门石油的脱盐效率提高到95~98%，含水程度从过去的4%减低到0.1%。这样便充分发挥了换热器的潜力，并延长了炉管的寿命。

(2) 电力去水：先将石油在加热器中用蒸汽加热到40~100°C，以水搅拌洗涤，将油中的盐洗去，然后进入电力去水器，通以电流，使乳状液中的电荷中和，油水即能分开。

(3) 加压静置：在原油中加入2%的水，并加热到110°C左右。在2.5大气压下静置2小时，将水放去，用同样方法再洗一次即可达到所要求。

至于选用哪一种方法，须视原油本身的性质而定。容易脱水的原油，一般以不采用电力脱水为宜，因为电力脱水器设备庞大，耗电很多，使加工成本提高。

如果分出来的水有酸性反应，则应在加脱乳剂的同时，加入碱性物质，如氢氧化钠或碳酸钠的水溶液，以中和石油中含有的环烷酸、硫醇、硫化氢、元素硫及盐酸等，因为它们溶于水中对金属设备的侵蚀非常严重，尤其是对换热器、预热器等。

(二) 蒸馏原理 所谓蒸馏就是利用石油中各组分沸点的不同，将它分成几个馏分。当将原油加热的时候，沸点低的

组分先变成蒸气放出,留在釜内的油沸点就逐渐提高,将蒸出的蒸气按沸点不同的范围分段接受。原油在常压蒸馏中蒸出下列各馏分:

汽油	<200°C
煤油	200~220°C
索拉油	220~275°C

这些馏分蒸出以后,须进行减压蒸馏,蒸出下列馏分:

锭子油	280~250°C
机油	260~305°C
轻汽缸油	315~325°C
重汽缸油	350~370°C
渣油	>370°C

蒸馏的方法可分为间歇蒸馏和连续蒸馏;连续蒸馏中又有一次蒸发及多次蒸发之分。

(三)间歇蒸馏 这种方法最简单的就只用一只蒸馏釜,蒸气从蒸馏釜出来就引入冷凝器;馏分从冷凝器再通到受器中。自从大跃进以来,群众创造了很多新的简单的蒸馏器,用几只柴油桶拼凑起来就可以制成一套蒸馏设备。郑州化工厂又把这种设备加以改进,在蒸气出口管上增加一段填料及冷凝管,这样可以使各馏分分得更清楚。郑州化工厂改进后的蒸馏设备见图1。

蒸馏釜为一长1400毫米,直径590毫米的卧式圆筒。其上有加料管、入孔及压力计。出气口处装一块象炉栅样子的筛板,上面装约300毫米高的直径为25~50毫米的石子作为填料,填料筒之上接一横卧的圆筒,内装直径3/4吋的蛇形管组成分凝器。蒸馏釜的一端有出渣口。分凝器上端接一2吋

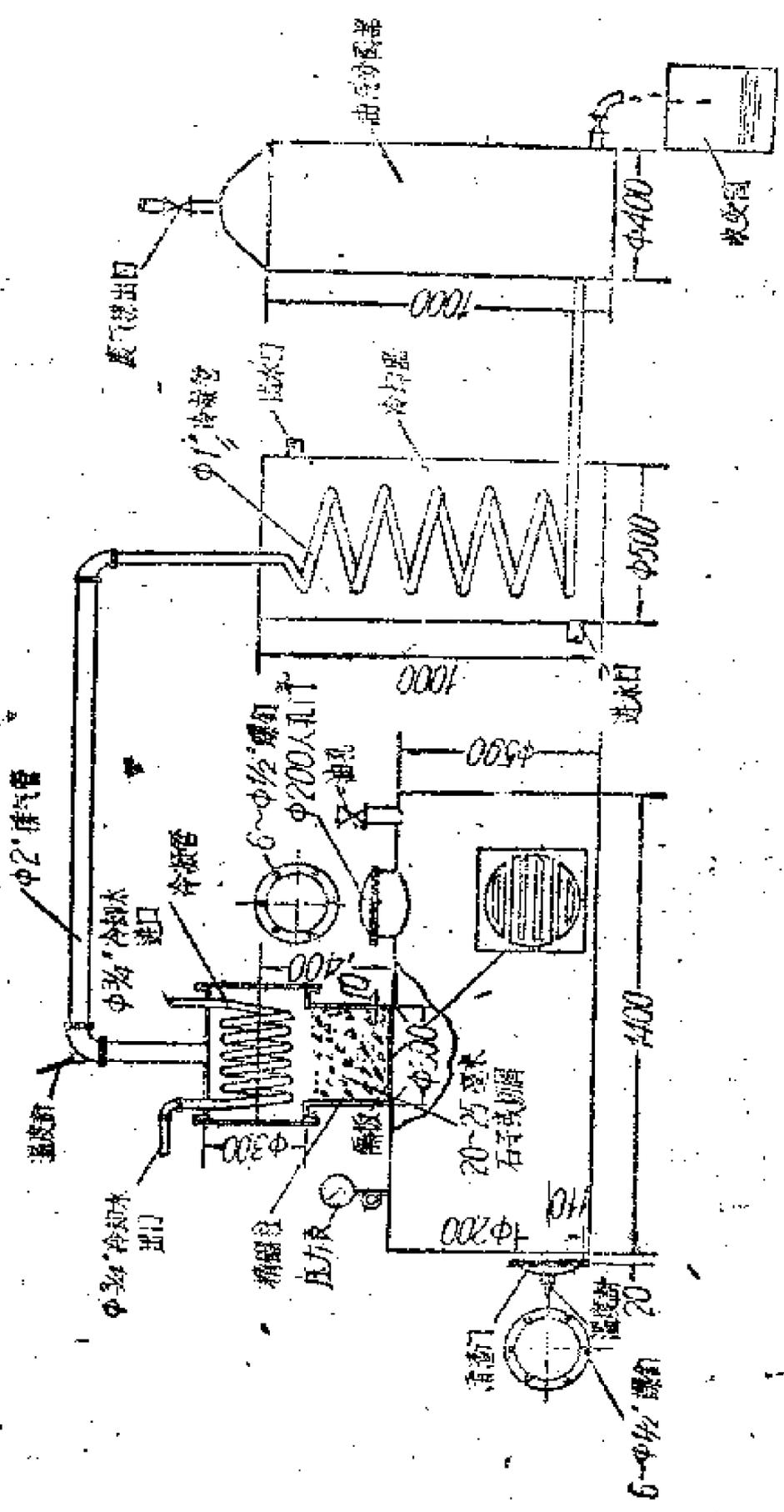


图 1. 改良后的间歇蒸馏设备

管，与冷凝器內的蛇管相联，冷凝器的蛇管又与油品分离器相接。釜下以火磚砌成炉子，以直接火加热。这种炉子很适宜于小型土法炼油。

将原料从加料口装入；装满程度约为容器的 2/3，下面即可升火加热，在出气管上插入一支 360°C 的玻璃温度计测量放出蒸气的温度。当蒸气温度慢慢上升时，在受器中就分段接受不同的馏分。当温度升至 360°C 以上，即停止加热，从出渣口放出石油瀝青或重油，徐徐冷却以后，再装第二炉的油料。

根据原料性质及产品需要的不同，找出最合适的分段温度。如郑州化工厂用从植物油泥裂化而得的油料做原料，其分段如下：

0~180°C	汽油
180~230°C	煤油
230~280°C	輕柴油
280~300°C	中柴油
300~350°C	重柴油
350°C以上	瀝青

上述设备最适宜于小土群，如頁岩油、低温煤焦油的蒸馏等。大量生产一般不再采用間歇蒸馏，常用管式炉連續操作。

(四)多次蒸发的連續蒸馏 所謂多次蒸发就是原油的各馏分不是一次同时蒸发变成蒸气，而是逐渐随温度的升高，沸点低的先蒸发，沸点高的后蒸发，这就叫多次蒸发。上述的間歇蒸馏就是多次蒸发。但这种間歇法也可以連續化，也就是說小土群也可以搞連續操作。

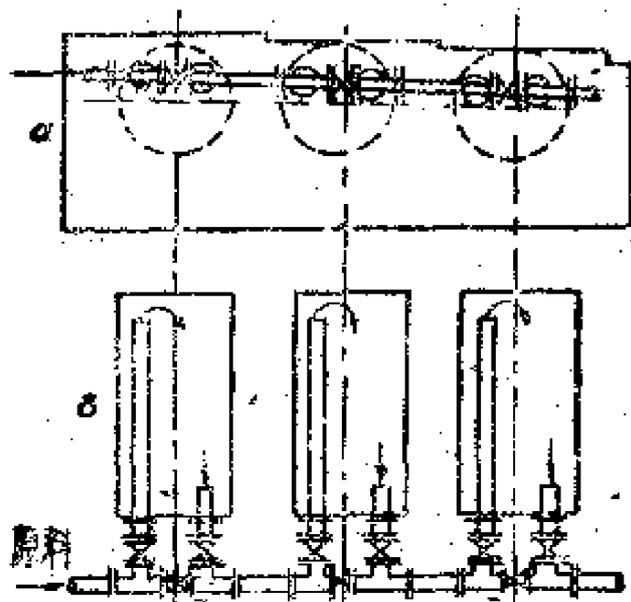


图 2. 蒸餾釜的位置

a. 上視圖; b. 側視圖

具体的办法就是将許多套間歇蒸餾器相互連接起来如图 2, 每个蒸餾釜和一套冷凝器及分离器相接, 在每一蒸餾釜中只蒸出一个餾分。假如总共要蒸出五个餾分, 就要五套間歇蒸餾的設各联在一起。原料从一号釜进入, 在一号釜蒸出汽油后, 原油即流入二号釜, 在这里蒸出煤油。然后再流入三号釜, 在三号釜蒸出輕柴油。如此类推, 直到五号釜蒸出重柴油后, 就放出瀝青。这样原料可以不断的从一号釜加入, 瀝青可不断的从五号釜放出。为了油料可以自动的从一号釜逐步流到下一个釜, 各釜的位置高低都不一样。一号釜最高, 二号釜次之, 五号釜最低。在各釜的停留時間以餾出物溫度控制。这种方法在搞小土群的时候是很好的。

(五) 一次蒸发的連續蒸餾 所謂一次蒸发就是在加热过程中并不使原油蒸发, 待加热到一定溫度后, 噴入一蒸发塔或蒸餾塔中使之蒸发, 这时候輕重餾分一起蒸发, 所以称为一次蒸发, 餾分是在精餾塔中分离的。

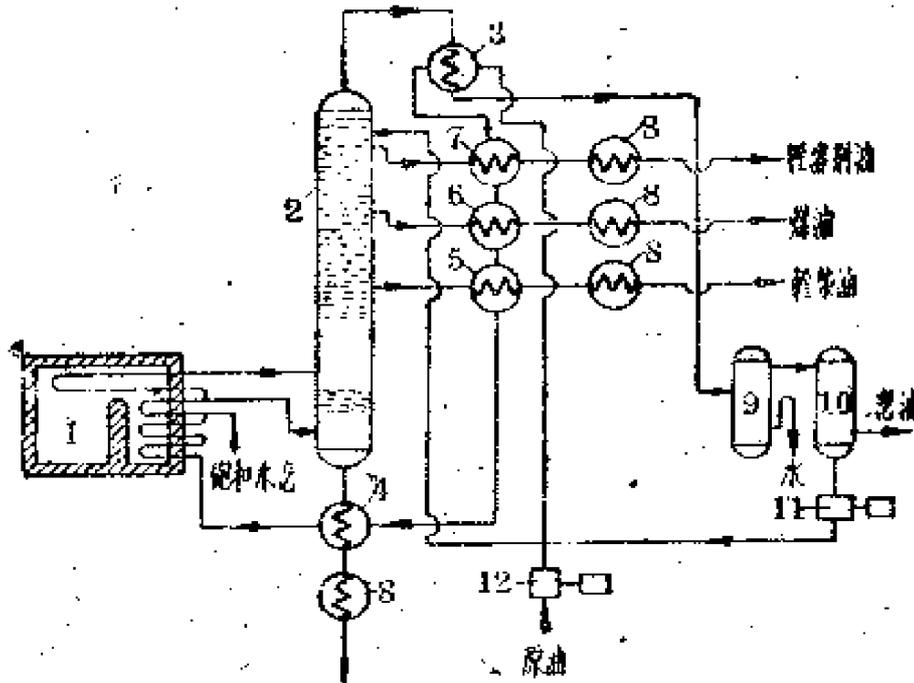


图 3. 一次蒸发流程图

1—管式炉； 2—分馏塔； 3,4,5,6,7—换热器； 8—冷却器；  
9—油水分离器； 10—回流贮槽； 11—泵

原油从油泵 12 汲入(见图 3), 先顺次经过换热器 3、7、6、5、4, 此时原油温度已提高到  $170\sim 175^{\circ}$ , 然后进入管式炉 1, 此时温度已提高到  $330^{\circ}\text{C}$  或更高。然后喷入蒸馏塔 2, 在蒸馏塔 2 中, 同时也喷入了过热蒸汽, 以减低油品的沸点, 从而增加各馏分的蒸发量。各馏分的油在塔的不同高度上冷凝下来。最高的为轻溶剂油, 其次为煤油, 再次为轻柴油, 从塔底出来的是燃料油。各馏分出塔后分别先经过换热器, 将热量传给进炉前的原油, 然后经过冷水冷却器流入各自的贮罐里。

未冷凝的汽油和一部分水蒸汽一起, 从塔顶出来, 进入换热器 3, 将热量传给原油, 到油水分离器 9, 分去冷凝下来的水后到回流贮槽, 一部分进入汽油贮罐, 另一部分经回流泵 11 回到蒸馏塔中去回流。回流的作用是控制塔内温度, 使各馏分分离得更清。

原油經過第一只換熱器 3 以後，溫度已經提高到  $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，在  $10\sim 11$  大氣壓下在油水分离器中將未脫去的水分分離，然後再進入以後的換熱器，這樣的操作更為安全。

管式爐蒸餾也可以分二次蒸發，那就是說要有兩個精餾塔，將汽油餾分單獨在一個塔中蒸出，其餘餾分在另一塔中蒸出。這樣可以使熱的利用改善，也可減低管路及塔內壓力，對產品質量的提高有利。二次蒸發的流程如圖 4。原油從油泵 7 汲入，經過四個換熱器 5，溫度提高到  $160^{\circ}\text{C}$ ，就進入蒸餾塔 2 的中部。與此同時，有一部分從管式爐 1 出來的加熱到  $340^{\circ}\text{C}$  的原油進入塔 2 的下部，從塔頂就餾出溫度為  $105^{\circ}\text{C}$  的汽油，經過冷卻器 4 流到汽油貯罐。從塔底出來的殘油經過泵 7 打至管式爐 1 中去加熱，加熱到  $340^{\circ}\text{C}$  的油除一部分進塔 2 外，大部分都進入精餾塔 3，在這裡，煤油、輕柴油及重柴油冷卻下來。輕溶劑油則沒有冷卻，以氣態進入換熱器 5，在這裡冷

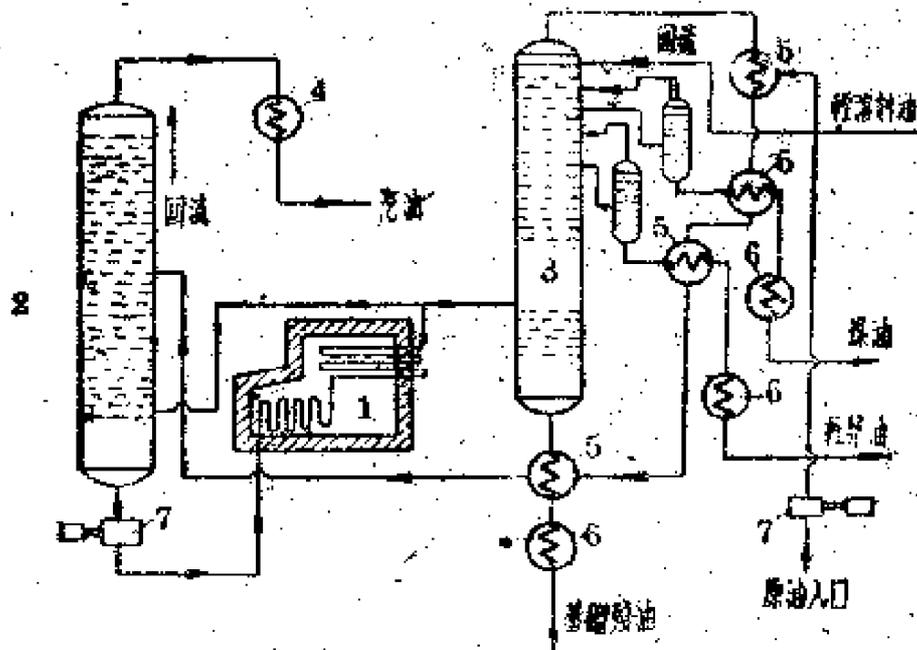


圖 4. 具有二次蒸發的石油蒸餾管式裝置流程圖

1—管式爐； 2—第一個精餾塔； 3—第二個精餾塔；  
4—汽油冷卻器； 5—換熱器； 6—冷卻器； 7—泵

凝下来,除一部分作回流外,其余进入貯罐,煤油及輕柴油均从塔側抽出,經過一輔助提餾塔,將比它自己輕的部分蒸出回入塔內,剩余的油經換热器、冷却器入貯罐。从塔底放出蒸餾殘油,經換热器及冷却器后亦流入貯罐。

(六)減压蒸餾 原油中蒸去了容易揮发的輕餾分以后,留下的殘油沸点較高,如果不減低压力,則加热到沸点时,油品中已經有一部分要起热分解作用;另一方面,压力降低以后,餾分的沸点与原来不同,本来沸点很相近的餾分在減压后,沸点距离拉长,使餾分的分割就更清楚。

減压蒸餾的流程見图 5。从常压塔底部出来的重油經油

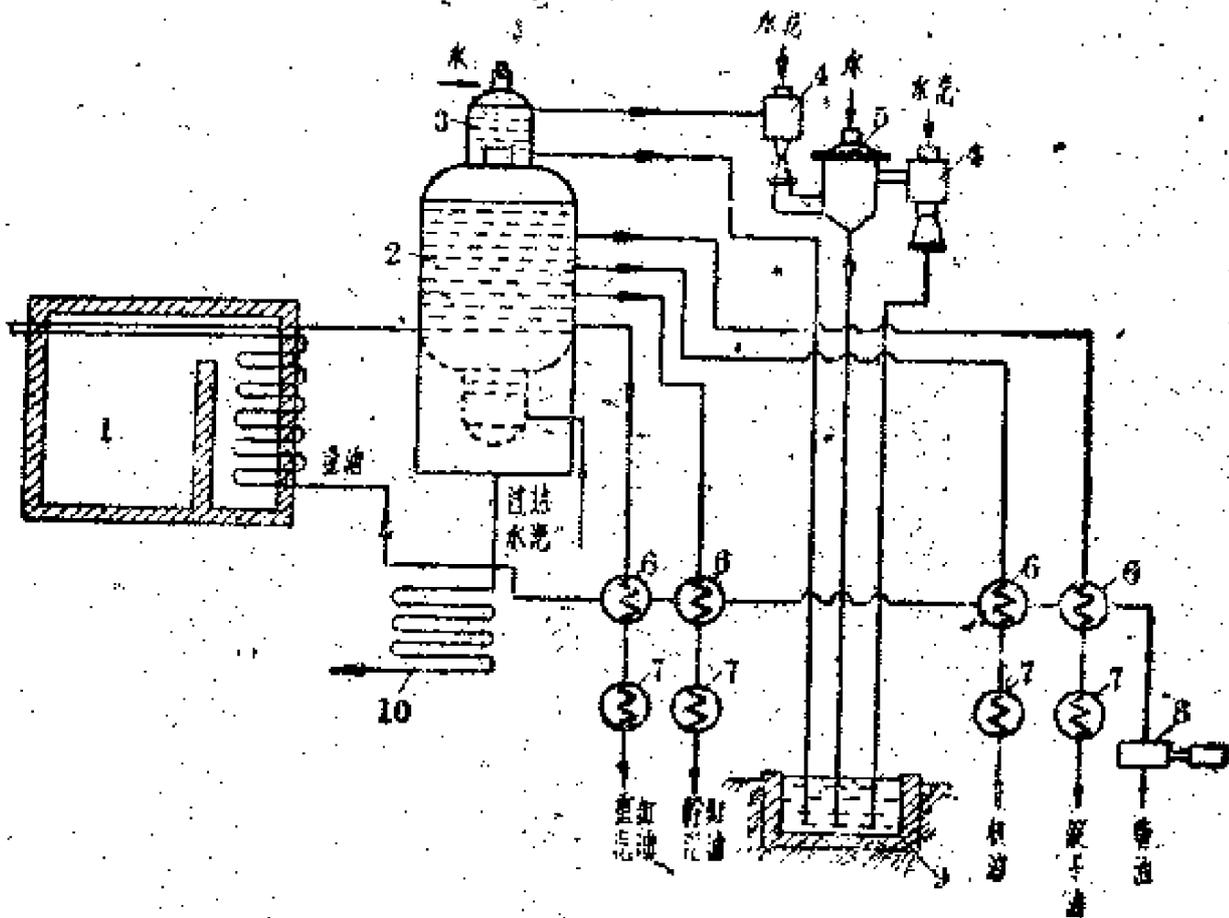


图 5. 減压蒸餾示意流程

- 1—加热炉; 2—減压塔; 3—減压冷凝器; 4—引射器;  
5—大气冷凝器; 6—換热器; 7—冷却器; 8—原料  
油罐; 9—起冷凝作用的水井; 10—殘油冷却器

泵 8 汲入，通过四个换热器 6，进入管式炉加热到約 $425^{\circ}\text{C}$ ，再入减压塔。减压塔比常压塔要矮得多，一般只有九块塔板，在塔内进行分餾。自上至下数，在第二第三块塔板处抽出錠子油，和常压分餾一样，出来的油經换热器及冷却器而入貯罐；从第四第五块塔板抽出机油；从第六第七块塔板抽出輕汽缸油；从第八第九块塔板抽出重汽缸油；从塔底抽出殘油。塔底縮小部分也有三块塔板，用过热蒸汽提餾。塔頂有减压冷凝器，用冷水噴入冷却以减低塔内压力。未冷凝蒸汽則以引射器引出，在水井中冷凝。塔内压力用引射器减低的原理如下：从引射器頂部通入水蒸汽，經過器下縮小部分，气体流速增大，到后面部分又忽然扩大，因此使压力降低，同时通过縮小管后的蒸汽引入大气冷凝器，使蒸汽冷凝，压力更加降低。水井 9 与大气冷凝器的距离必須超过 10 米以上，否則井内的水会向上吸而冷凝器中的水不能往下流。

(七)管式炉炼油的主要設備 应用管式炉連續蒸餾法炼油，主要的設備包括管式炉、精餾塔及换热器等。現在分別叙述如下：

(1) 管式炉 管式炉形式很多，但大都由三个部分组成，就是燃燒室、对流室和輻射室。燃料（气体燃料或液体燃料）在燃燒室中燃燒，燃燒产物将它的热量傳給裝在輻射室及对流室中的許多油管，由油管再傳給在管内流过的油料。在輻射室中傳热的方式主要是通过輻射形式，在对流室中則通过对流形式。所以輻射室和对流室的排管方法不一样。在輻射室中希望火焰对油管的照射面积愈大愈好，所以管子不应排得太密，层数不应太多，至多两层，否則后面的管子就得不到火焰的照射。对流室中則主要依靠燃燒气体与管子表面的接

触传热，所以接触面积愈大，传出的热量愈大，因此管子可以排好多层，管子愈排得多，面积愈大，传热愈好。

图 6、7 表示两种不同排列方法的管式炉。

在图 6 中，油料从管 9 进入，先在对流室 5、3、2 中按次来回曲折地流动，这些管子两端以特殊弯头联接着。油先在底排管中来回的走，走完底排，然后到第二排，再到第三排，一直走完对流管，再进入辐射管，最后从 6 出炉。油从温度最低的地方渐次向温度高处走，从温度最高的地方出去，这时油温也达到最高。而燃烧气体刚刚相反，刚燃烧时温度最高，因此它

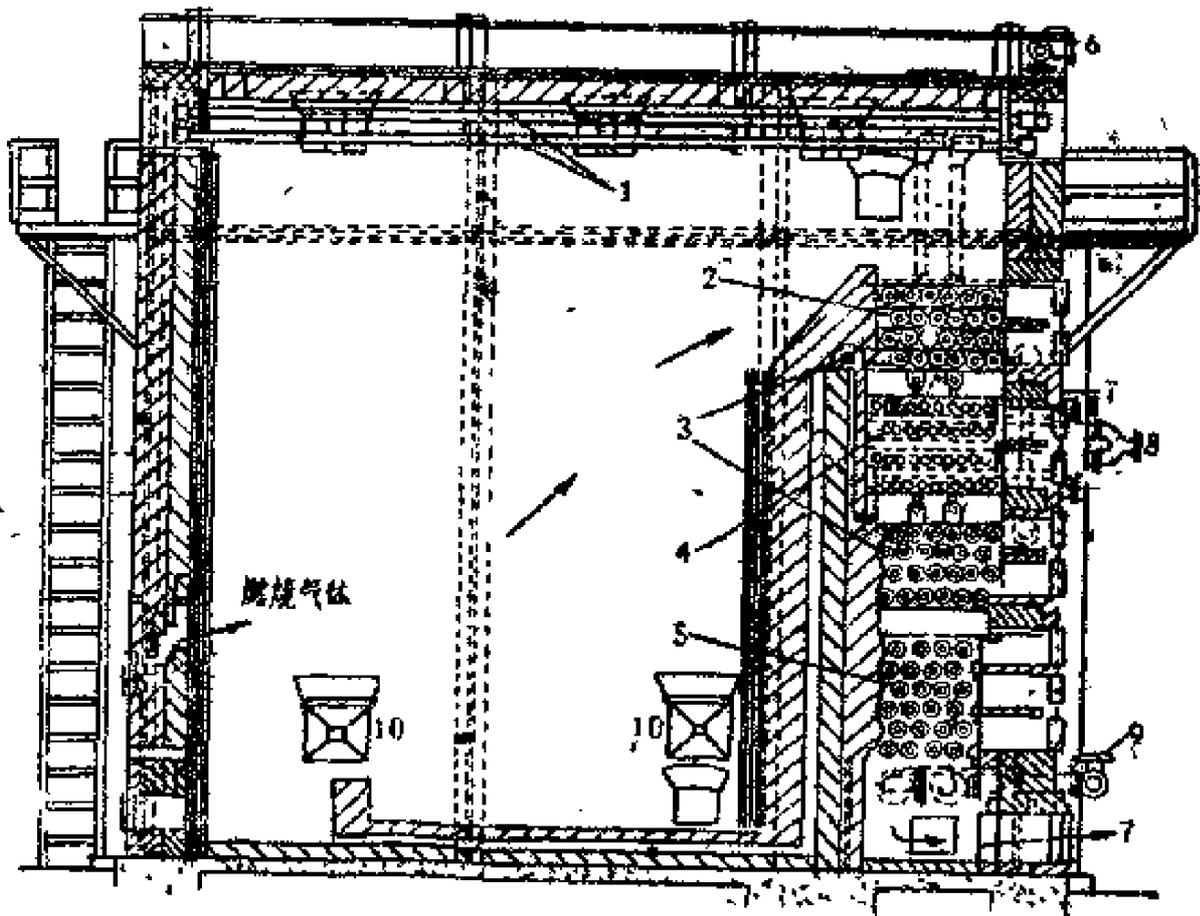


图 6. 方箱式辐射对流管式炉

- 1- 炉顶管组；2, 3, 5- 对流室内上、中、下层的管组；  
4- 过热蒸汽管，6- 石油出口；7, 8- 过热蒸汽进出口；9- 石油进口；10- 检查机

就先經過輻射室，然後進入對流室頂而後到對流室底通過煙道到煙囪去。用這種方法，能使油溫達到最高。

圖7已經畫得很清楚，油料也是從對流室底部進去，頂部出來，到左邊的爐底輻射管，再到左邊的爐頂輻射管，然後經右邊的爐頂輻射管和右邊的爐底輻射管，從這裡出爐。燃料油從兩側的噴油嘴1噴入，通過混合室2，在2的口上燃燒，燃燒後經兩邊輻射室而至中間的共同對流室，由此到煙囪去。

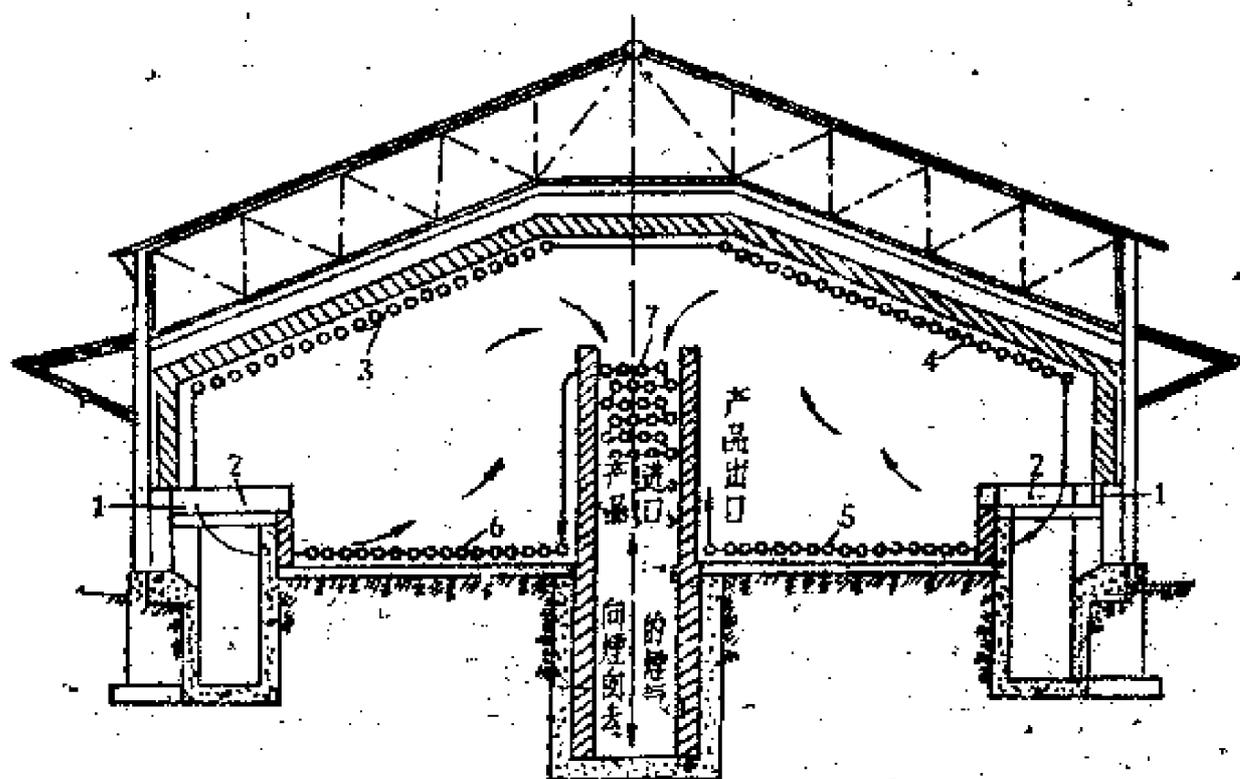


圖7. 拱式爐形的雙室管式爐

1—噴油嘴；2—潤爐；3,4—爐頂輻射管；  
5,6—爐底輻射管；7—對流室

(2) 精餾塔 油料在管式爐中加熱到沸點，許多餾分都一起蒸發，要依靠精餾塔將它分成餾分。精餾塔是一個高塔，油蒸氣在經過塔的過程中，逐漸冷卻。沸點較高的油蒸氣先冷凝，冷凝後就向下流，不再上升，未冷凝的蒸氣則繼續上升，

碰到正在凝滯的液体，放出一部分熱量，使不應凝滯而給帶下來的液体又蒸发，这样就將餾分分离得很清楚，整个塔就等子无数个蒸餾釜的組合，就能从一个塔的各个不同的高度处抽出几种产品。如果塔內加以不同結構的填充，則能使液相与气相接触更好，使气体及液体在塔內有較长的停留時間，两者可以更好的交換熱量。

蒸餾塔有两种形式，一种是填充塔，如图 8。

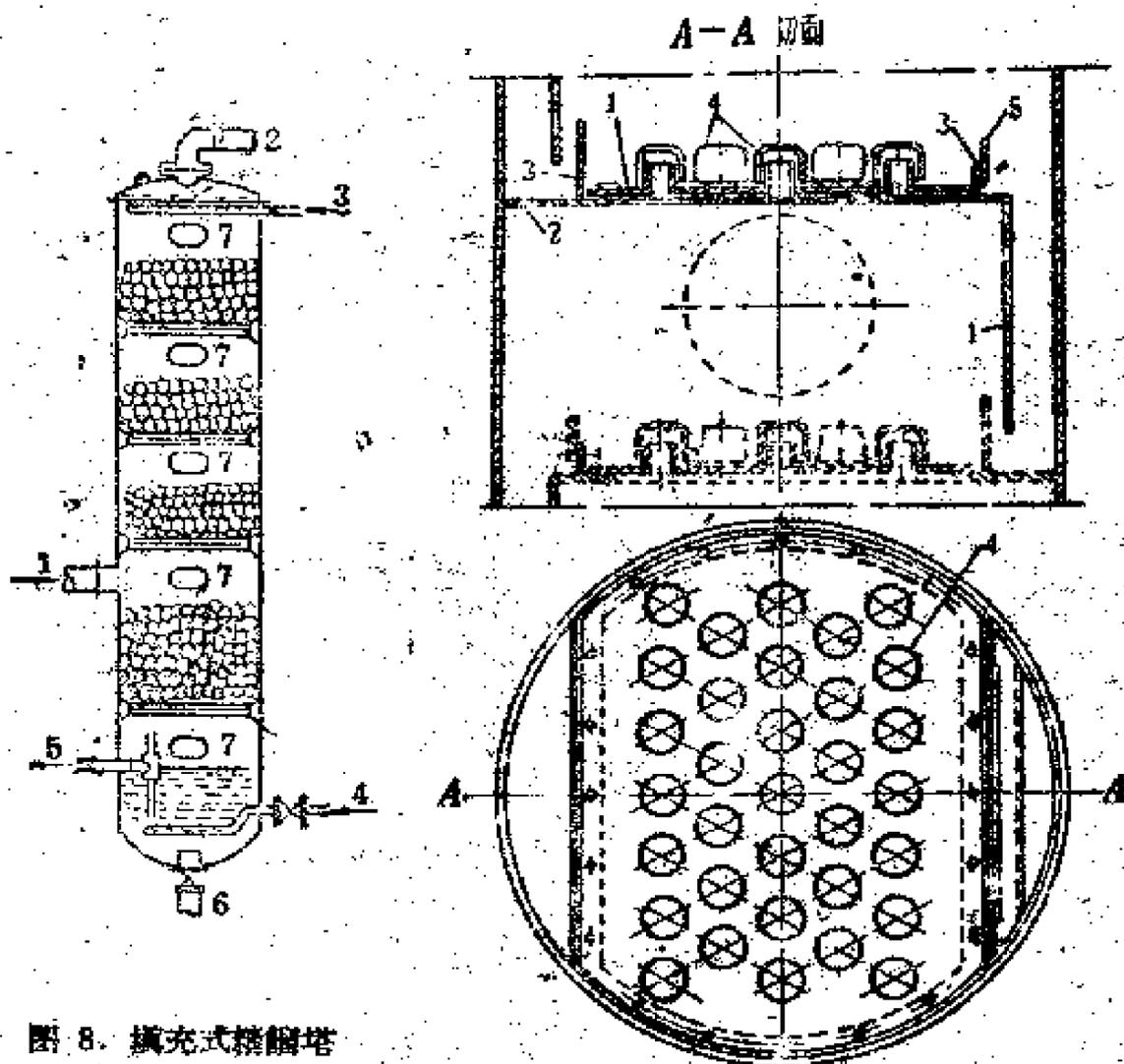


图 8. 填充式蒸餾塔

1—原料进口；2—輕餾分蒸汽出口；3—回流进口；4—水蒸汽进口；5—重油料出口；6—放空管；7—窺視孔或手孔

图 9. 圓形泡帽裝置

1—具有許多短管的鋼板；2—支承鋼板；3—受液擋板；4—泡蓋；5—可調節的鋸齒板

这种塔由鋼板做成圓筒形，上面架几块柵板，板上架填料。填料可以用石子。郑州化工厂的蒸餾釜頂上的填充就是一个短塔，他們以分凝器代替回流管。这是个先进的方法。

第二种是塔盘式的蒸餾塔，塔中装許多塔盘，而这些塔盘可以是篩板也可以是泡帽，有許多地方两者合用。泡帽又有圓形及条形之分。圓形泡帽的装置如图9。

在塔板上伸出許多圓筒形短管，管上盖以有鋸齿边的泡帽。塔盘左右各栏出一块弓形面，左边装受液擋板，擋板的高度必須高于泡帽，液面中插入从上一层塔盘引下来的另一块擋板，上层液体就从沿着这板流到这一层的受液槽里，通过各排泡帽，再从擋板3溢流出来，与从下面一层上来的蒸气接触，进行热交换及物质交换，最后溢过鋸齿板5流至下一层。

条形泡帽的操作和圓形泡帽是一样的。把泡帽做成条形，結構要

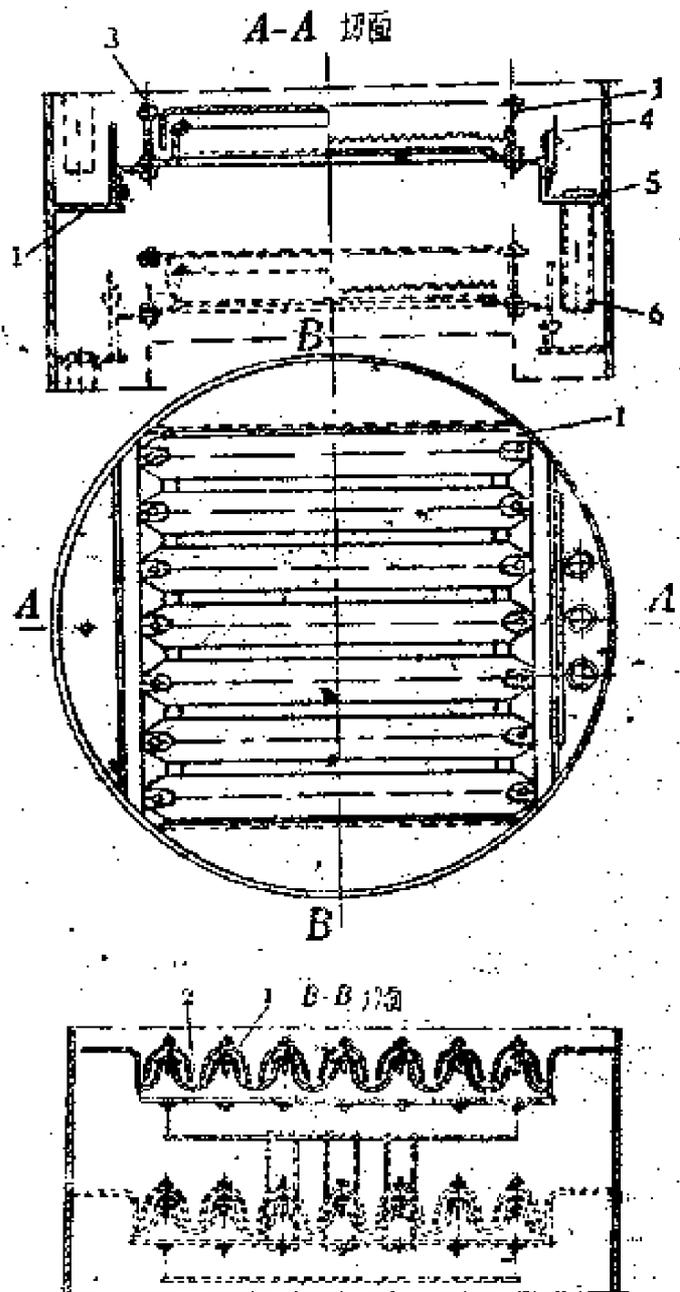


图 10. 条形泡帽装置

1—泡帽； 2—槽； 3—釘； 4—溢流擋板； 5—弓形槽； 6—溢流管

简单得多,这是苏联劳动人民的创造。条形泡帽的装置如图10。

(3) 换热器 换热器一般采用管式换热器,管式换热器的构造如图11。

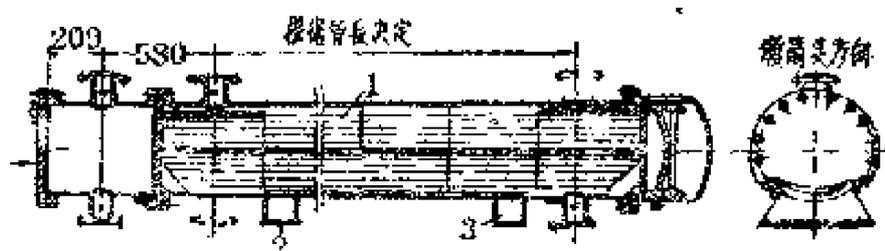


图 11. 浮头管式换热器

1—无缝钢管; 2—固定支座; 3—活动支座

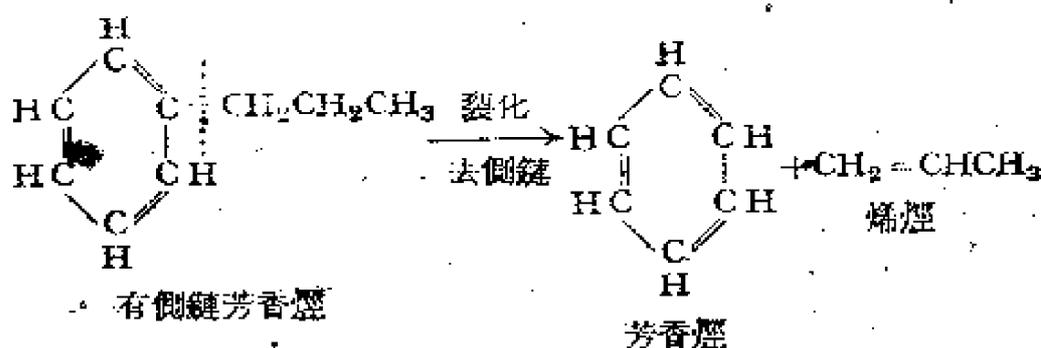
换热的物质一般是蒸气和液体,蒸气走管外,液体走管内,因为蒸气体积大应该走管外比较大的空间内,这样可以保持一定的流速;同样,液体体积小,应该走管内,也可以保持较快的流速。由于传热和流速有关,蒸气或液体流过管壁的速度愈快,传热愈好。为了增加气体及液体的流速,用挡板把管子分成两半;管外空间也用挡板隔成数块,使蒸气或热液体曲折进行。如果换热的物质两种都是液体,体积也差不多,那么哪一种液体走管内或管外,就要从容易对换热器进行清理工作的角度来选择。

## 第四章 石油的热裂化及 催化裂化

### 1. 裂化原理

由于石油用蒸馏方法(即物理的方法)所得的轻馏分含量





从上面几个方程式可以看出，裂化的結果都产生了烯烴。烯烴是不飽和化合物，缺少氫。裂化愈深，鏈断得愈多，产物分子愈小，那么烯烴也愈多，也可以說产品的不飽和程度愈大，裂化到最后就变成碳和氫。

原料分子愈大，愈容易裂化，要使大分子裂化成小分子，碳鏈折断的次數就多，不飽和程度也就愈高，直到把几乎全部的氫都去掉，变成焦炭为止。所以如将重油在高溫裂化，最易結焦。因此在实际操作中，重原料輕度裂化一般在 15~20 大气压力和在較低的溫度(470~480°C)下进行。裂化所产生的产品是柴油及索拉油。然后再用柴油及索拉油做原料，进行深度裂化。裂化压力为 30~40 大气压，溫度为 500~510°C。裂化所产生的中間餾分应再循环使用，这样可以得到 50% 的汽油，而无显著結焦現象。

輕原料的深度裂化是在 50~70 大气压力下，溫度为 520~540°C 时以气相进行的。那就是說，所用的原料是蒸餾时所得的低辛烷值的汽油、輕溶剂油或煤油。深度裂化时，它們先变成蒸气状态，再发生裂化，这种措施的目的是改善汽油的质量。

在裂化时，如果另外引入了丁烷、丙烷或丁烯、丙烯，便可以阻止原料在裂化时产生气体，而一部分引入的气体还可以

合成汽油，汽油产率可以提高，这种方法称为临气体的裂化。

还有一种叫气相裂化，目的是得到高辛烷值的裂化汽油及裂化气体，一般在2~5大气压下580~600°C时进行。

氧化裂化也是气相裂化的一种，是在4~5大气压下，510~580°C进行的。进行时，在原料中混入必要的空气，使一部分原料发生氧化作用产生热量，供给裂化之需，所得产品中，含有芳香烃及不饱和烃，能使汽油辛烷值提高。煤油、柴油及其他馏分均可作为裂化原料。

催化裂化就是在裂化时用一种催化剂，一般常用的催化剂是硅酸铝。用了催化剂，裂化温度可以降低，结焦现象可以改善。

破坏加氢是在高压高温下用硫化钼做催化剂加入氢气进行的。上面讲过，在裂化时会产生不饱和烃，裂化深度愈高，不饱和程度也愈高，甚至裂成碳和氢，形成结焦困难。同时由于产生了重馏分，轻馏分的产率就低。所以，如果在裂化时加入氢气，就既可避免结焦，又可增加轻馏分产率。

对于裂化产品的产量和质量有决定性影响的是：①原料的组成和质量；②操作的温度；③原料在裂化反应条件下停留的时间；④反应区的压力。

各族烃类比较起来，烷烃最易裂化，最不易结焦；芳香烃最难裂化，却最容易结焦。以馏分来讲重油虽然最易裂化，但不宜深度裂化，一次深度裂化容易结焦，所以最好是用粗柴油及索拉油馏分做原料。原料的组成应该均匀，不易裂化的烃类和容易裂化的烃类混在一起，或者重油及轻油混在一起来进行裂化，都是不合适的。

裂化反应的速度随温度增加而加速。裂化速度增加一倍所增加的温度数值称为裂化反应速度的温度系数，常以  $K$  表示。但同一原料在不同温度范围内， $K$  的数值也是在变化着的，如在  $400\sim 420^{\circ}\text{C}$  之间  $K$  在  $11\sim 14$  之间，而在  $500\sim 520^{\circ}\text{C}$  时， $K$  就变为  $14\sim 20$  了。对不同原料及不同的裂化方式， $K$  也是不同的。

反应时间的增长也能增加裂化反应的深度。例如，在  $420^{\circ}\text{C}$  时反应时间 40 分钟可以得到汽油 10%；如要得到 20% 汽油，则在同样温度下必须使反应时间增加一倍，或者反应时间不变，而把温度增加到  $431\sim 434^{\circ}\text{C}$ 。

反应时间和反应温度的关系如图 12，反应温度低了，反应时间就长了。反应时间长就意味着原料在设备中停留时间要长，这样设备体积就必须增大。为了减小设备的尺寸，相应地提高操作温度是合适的。在粗柴油及索拉油为原料的裂化过程中，反应时间一般为  $5\sim 7$  分钟。

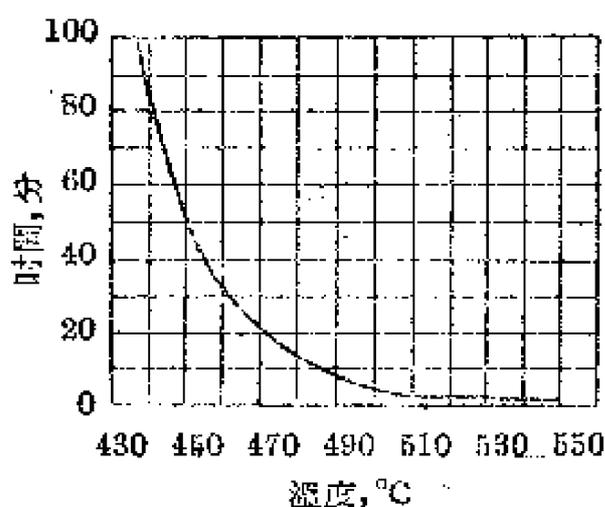


图 12. 裂化时间和温度的关系

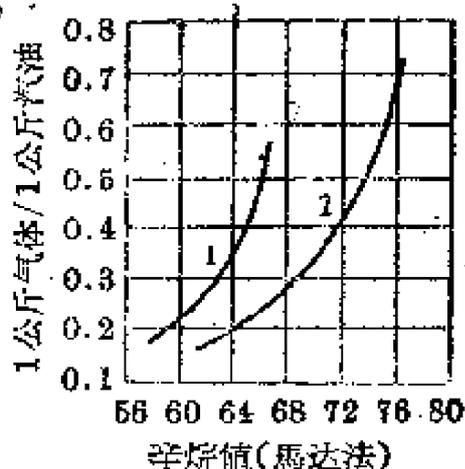


图 13. 裂化汽油辛烷值与裂化深度的关系  
曲线 1 代表烧煤原料裂化时所得汽油的辛烷值  
曲线 2 代表以环烷烃原料裂化时所得结果

提高操作温度还可以提高汽油的辛烷值。图 13 表示汽

油辛烷值与裂化深度的关系（所謂裂化深度是气体产量与汽油产量之比）。

操作溫度和反应時間两者綜合起来决定裂化的深度。

操作压力也是决定裂化的主要因素。高压减少了产品的容积，因此提高了設備的生产能力，而且在高压下气液的混合比較均匀，創造了傳热的有利条件。

隨着压力的提高，縮合反应也加强了，因此压力愈高，气体产量愈小，汽油及其他液体产品的产量就愈大，这是由于所产生的不飽和烴互相叠合的关系。

为了增加原料的利用率，裂化后所产生的中間餾分可再回入过程中与新原料混合一起去裂化，这种方法叫循环裂化法。但循环的中間餾分在二次裂化时，汽油的产率要比第一次少；例如直餾粗柴油，一次裂化产生 30% 汽油，二次裂化則生成 24% 汽油，三次裂化只生成 21% 汽油。所以循环裂化对汽油总产量来講是提高了，也就是原料利用率是提高了；但对設備講，生产能力却降低了，因为汽油的一次产率降低了。

由于新原料和循环原料性質上不同（循环原料含抗热性强的芳香族比較多，而新原料則含环烷烴及烷烴較多），所以反应不均匀，容易結焦。为了改善这一点，应用几个反应器将不同原料分別加热。

裂化反应是吸热反应，重柴油裂化时，如裂化油产率为 10~15% 时，每生成 1 公斤汽油及气体需要 280~300 千卡，索拉油裂化生成 20~25% 汽油时，需热量 260~300 千卡；裂化回流油（即各中間餾分）再裂化生成 20~25% 汽油时，需热量 280~370 千卡。

## 2. 裂化方法

(一) 热裂化 原油热裂化可以图 14 表示如下:

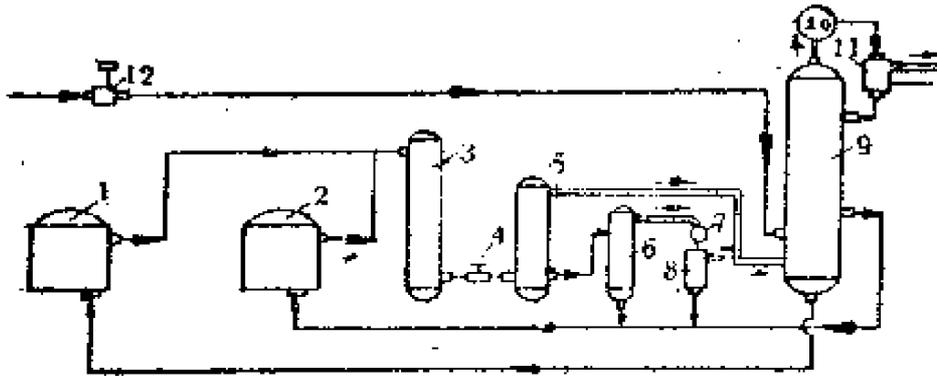


图 14. 原油热裂化流程图

1—加热重油的管式炉; 2—加热中间馏分的管式炉; 3—反应室; 4—减压阀; 5—高压蒸发器; 6—低压蒸发; 7—冷凝器; 8及11—气液分离器; 9—蒸馏塔; 10—冷却器; 12—泵

将原油用泵 12 打入蒸馏柱 9, 在这里也同时引入裂化所产生的烟类蒸气。从蒸馏塔底部出来的重油进入加热炉 1 加热, 从塔中间抽出的中间馏分则进入加热炉 2 加热。将从 1 号及 2 号炉出来的馏分一起引入反应器 3, 当时温度为  $480^{\circ}\text{C}$ , 压力 20 大气压。裂化产品通过减压阀 4 进入高压蒸发器 5。从这里蒸发出来的蒸气进入蒸馏塔, 而剩下的液体则进入第二(低压)蒸发器 6。从第二蒸发器出来的蒸气通过冷凝器 7 和气液分离器 8, 分出气体。分出的液体与中间馏分混合进入加热炉 2。从蒸发塔 6 底部出来的是裂化残渣。

从蒸馏塔 9 顶上出来的蒸气经冷凝器 10 冷凝, 到气液分离器 11, 分去裂化气体后, 产生裂化汽油, 一部分回入蒸馏塔作为回馏, 另一部分即为产品。各种产品的产率如下:

终沸点为 $204^{\circ}\text{C}$ 的汽油	61%
锅炉燃料	28%

裂化气体

4%

焦炭

1%

(二)催化裂化 催化裂化的流程很多，现在叙述一种作为例子。此法所用的催化剂是用流体化方法移动的，其流程示于图 15。

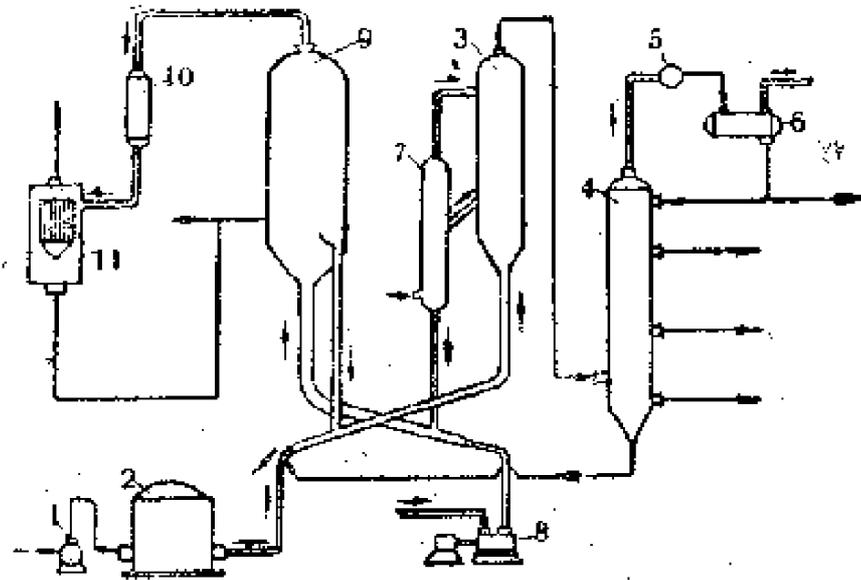


图 15. 催化剂流体化催化裂化流程图

1—泵；2—管式炉；3—反应器；4—蒸馏塔；5. 冷凝器；  
6—气液分离器；7—催化剂吹汽塔；8—压缩机；9—再生器；10—废热锅炉；11—电除尘器

原料从泵 1 汲入管式炉 2，在反应器 3 蒸发。从再生器 9 的垂直管中不断放出催化剂，并用从管式炉出来的蒸气吹至反应器 3，方向由下而上。由于反应器内催化剂形成湍流状态，反应器温度范围很狭。裂化产物从反应塔 3 顶上出来进入蒸馏塔 4，在这里蒸馏成五种馏分。从蒸馏塔顶上出来的馏分蒸汽经冷凝器 5 及气液分离器 6。从气液分离器出来的是裂化气体，而冷凝的裂化汽油从器底出来。一部分汽油成为产品，另一部分回入蒸馏塔作回流。从塔侧可抽出轻柴油、重柴

油和燃料油。

从压缩机 8 吹入空气，将从吹汽塔中出来的催化剂吹至再生器中，把沉积在催化剂表面的炭烧去，废气带着一部分再生的催化剂经过废热锅炉 10 到电除尘器 11，而沉淀的催化剂则回入再生器，从再生器直管回入反应器中。

反应器温度维持在  $510^{\circ}\text{C}$ ，压力 1.6 大气压。再生器温度约为  $600^{\circ}\text{C}$ ，压力为常压。

(三) 芳香化 由于芳香烃在有机工业中变成了越来越重要的原料，所以从石油中来制取芳香烃也有很重要的意义。

在热裂化过程中，芳香烃的生成很有限，但用了适当的催化剂以后，这反应变成是主要的了。

芳香烃可以从环烷烃脱氢得到，例如：



也可以从烷烃环化并脱氢得到，例如：



上面两个过程中都同时产生分解、叠合及缩合反应，所以同时有气体、焦油及焦炭产生。

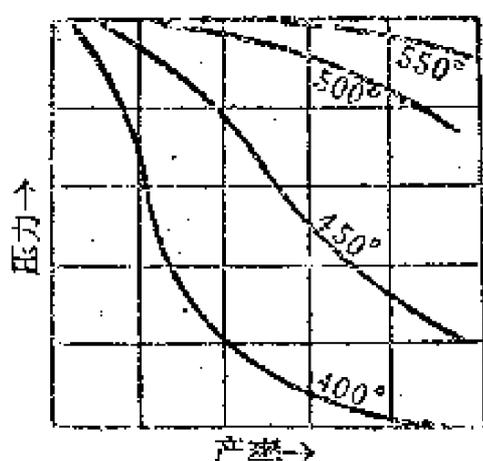


图 16. 由甲基环己烷脱氢成甲苯时温度及压力对产率的关系

温度升高，反应向烃类芳香化及产物分解方向转移，压力提高则反应向另一方向转移。图 16 表示由甲基环己烷脱氢变成甲苯时温度及压力对产率的关系。

由于压力提高而形成的产率降低可由提高温度来补偿。在相应的温度及压力下可以阻止结焦，但不影响芳香化产品的产率。所以工业

上芳香化常在氫气压力下进行。环烷烃脱氢最适宜的条件是30~60大气压，因为在15~20大气压时，还不能降低結焦。

芳香化所用催化剂是沉淀在活性炭上的鉑，所以通常称为鉑重整。此外也可以使用許多金属的氧化物，如氧化銻、氧化鉬(以活性氧化铝为载体)。

重整过程在15大气压下以气相接触进行。用四套反应器，經常有一套在进行催化剂的再生互相輪流。图17就表示重整流程，图中只画了一套設備。

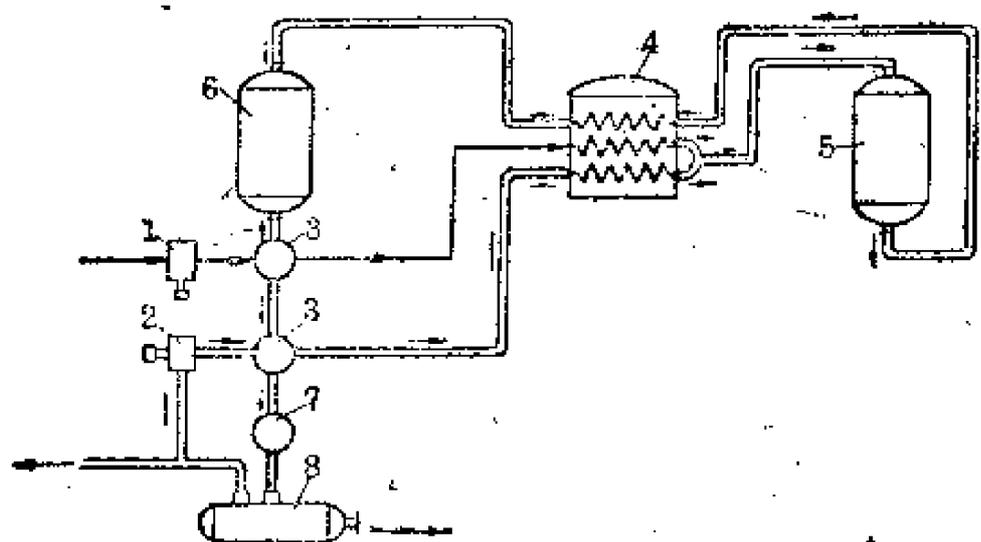


图 17: 重整流程

1—泵；2—压缩机；3—换热器；4—加热炉；  
5及6—反应器；7—冷凝器；8—气体分离器

原料从泵1汲入經過换热器3到加热炉4，另外循环气从压缩机2也經過换热器3进入加热炉。出炉后两者互相混合进入反应器5，然后再經過加热炉而至反应器6。从反应器6出来的产品經過两个换热器3、冷凝器7而到气体分离器8。廢气除一部分作循环外，其余部分放去，液体产品从分离器下部放出。

(四)重原料的破坏加氢 重原料深度裂化时，由于所

产生的不饱和产物起缩合作用，所以除生成气体及轻馏分产品之外，还产生重油及焦炭。为减低缩合反应，可在氢压之下来进行裂化。当温度增高时，缩合反应就增强，为了消除高温所引起的影响，必须增高氢气压力。

加氢一般分三步进行，第一步用活性比较低的催化剂在较低温度下氢化，使最不稳定的硫化物、氮化合物、酚类及不饱和化合物起反应。硫变成硫化氢，氮变成氨放出，这样可使下一步加氢时催化剂不会中毒，将预氢化后的产品再进行液相加氢，所谓液相加氢就是将粉状的催化剂悬浮在液状的重原料中，然后与氢一起送入反应器，使之反应。产品经过冷凝，分馏得到轻产品、中间馏分及重油，中间馏分再去进行气相加氢，重馏分去进行液相加氢。

所谓气相加氢是将催化剂做成颗粒固定在反应器中，原料成蒸气状态通过反应器。产品经冷凝分馏得到轻馏分及中间馏分，中间馏分再去进行气相加氢。图 18 表示一次破坏加氢的流程图。

原料 *a* 及催化剂 *b* 由高压泵送来，与压缩氢混合后经过换热器 3，来到直立管式炉 4，加热到所需温度，送入反应器 5。经反应器后的产品在高压油气分离器 6 中，将油蒸气、氢气与重油分开。从分离器出来的渣油从循环泵 8 再回至加热炉去加热；一部分渣油则经冷却器 7 而去加工，再生催化剂。从分离器顶部放出的油蒸气及氢则经过换热器 3、冷凝器 2。以冷水冷却后，再到油与氢的分离器，氢又回入系统作循环，新鲜氢也可在此加入。产品 *c* 经减压阀放出，去进行分馏。

图 19 为气相破坏加氢流程图。这个流程和上述不同之处在于：(1) 没有热油气分离器，没有渣油循环，所以也没有热

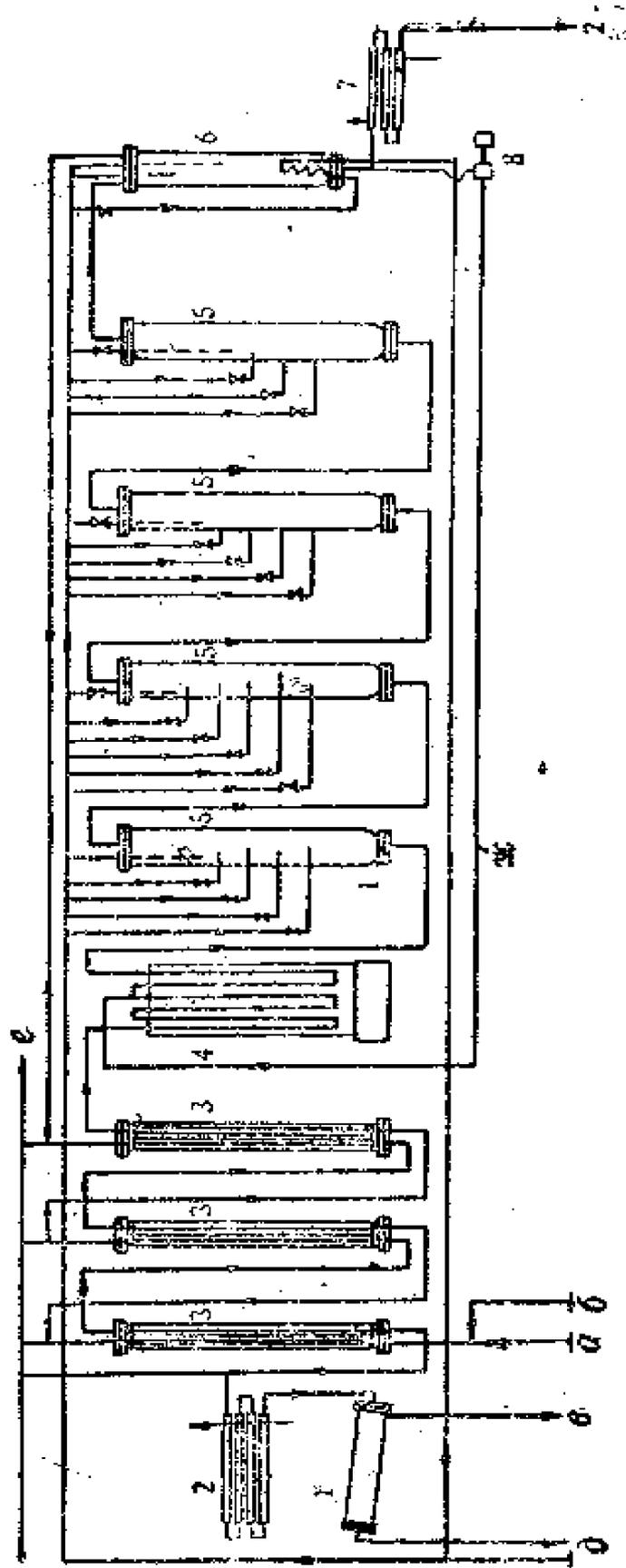


图 18. 石油残液液相破环加氢流程图

a—原料; b—催化剂; c—从冷分离器分出的液态产物; d—渣油送去加工; e—循环氢气; e—汽液水; ac—循环热渣油; 1—冷油分离器; 2—冷凝器; 3—换热器; 4—管式加热器; 5—反应器; 6—热油分离器; 7—渣油冷却器; 8—渣油循环泵

油泵；(2)流体在反应器中的流动方向刚刚与液相加氢方向相反，液相操作是从下而上，而气相操作则是从上而下。

加氢温度在  $400^{\circ}\text{C}$  左右，压力从  $300\sim 1000$  大气压，视原料性质不同而变，含氢愈低，所需压力愈高。

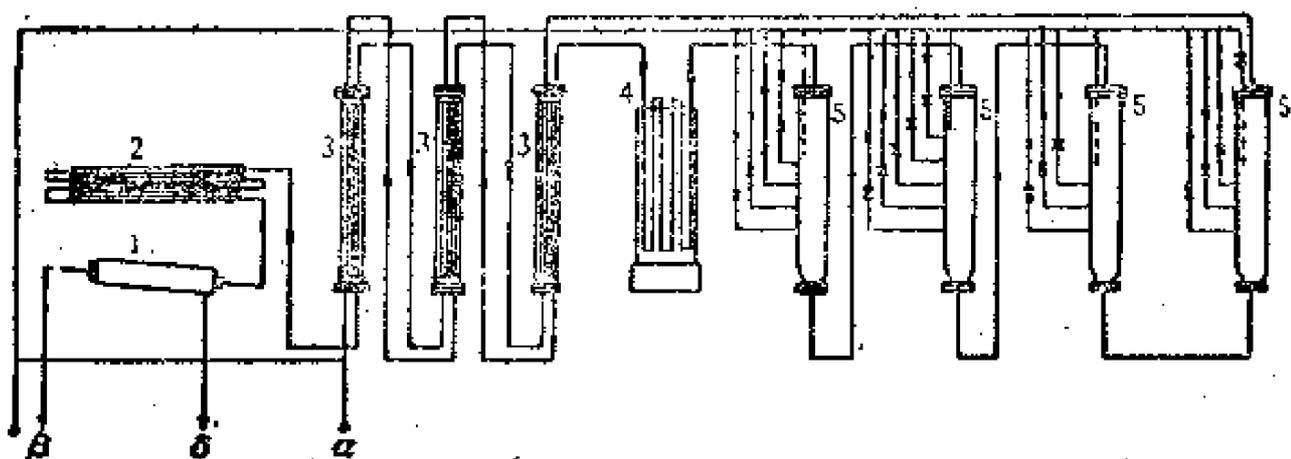


图 19. 气相破环加氢流程图

$\alpha$ —原料； $\delta$ —加氢产物； $\beta$ —洗涤后的循环氢气；  
1—高压油气分离器；2—冷凝器；3—高压换热器；  
4—管式加热炉；5—反应器

## 第五章 油品的特性及鉴定方法

为了适应各种用途的特点，各种石油产品必须具备应有的特性，并且应有适当的鉴定方法来保证它。

### 1. 汽油的特性及鉴定方法

石油炼制主要产品之一是发动机用汽油，包括航空汽油及车用汽油。对汽油所提出的技术特性有馏分组成、蒸汽压力、爆震性及化学稳定性等。

馏分组成就是将汽油在标准的仪器内分馏，测定汽油的

始沸点、終沸点,以及蒸出一定数量的馏分的温度。对航空汽油来说,要确定馏出 10%、50%、90% 及 97% 四个中间馏分的温度;对车用汽油来说,须测定 10%、50% 及 90% 三个中间馏分的温度。

最初的 10% 馏分称为始动馏分,这馏分是决定发动机在低温下是否能迅速起动。馏出 10% 的温度愈低,就愈容易发动,航空汽油规定在 $75^{\circ}\text{C}$ 以下,车用汽油则规定在 $82^{\circ}\text{C}$ 或 $88^{\circ}\text{C}$ 以下,视汽油的牌号而不同。

50% 馏分是主要工作馏分,这馏分决定了发动机的加速性能,就是从低速转变到高速的性能。馏出 50% 馏分的温度愈低,油的加速性能愈好。

馏出 90% 馏分的温度也能影响加速性能,还可以影响吸入系统内燃料的充分蒸发的速度。因此也就直接影响了润滑油的性质,因为不能汽化的燃料会把发动机内的汽缸润滑油冲淡,使之失却润滑作用。航空汽油馏出 50% 的温度为 $105^{\circ}\text{C}$ 以下,97% 为 $180^{\circ}\text{C}$ 以下;车用汽油则馏出 50% 的温度在 $145^{\circ}\text{C}$ 以下,馏出 90% 温度在 $195^{\circ}\text{C}$ 以下。

汽油的蒸汽压力不得超过一定的限度,以保证汽油内没有特别轻的烃类存在,否则容易发生气阻,使发动机突然停车;在贮藏的时候,也容易发生火灾。航空汽油 $38^{\circ}\text{C}$ 时的蒸汽压力不能超过 360 毫米汞柱,车用汽油则不得超过 500 毫米汞柱。

汽油蒸汽压测定的方法很简单,如图 20 所示。容器 1 内装着须测定蒸汽压的汽油,容器上面装上比它体积大四倍并装有压力计的容器 2。将整个仪器放在水浴中,使温度恒定,并不断摇动仪器,直至压力计上的指针稳定为止,记录此时的

压力。汽油的蒸气压可用下式求出：

$$P_{\text{蒸}} = P_{\text{M}} - P_{\text{AT}} \frac{t - t_0}{t_0 + 273}$$

式中  $P_{\text{蒸}}$  = 温度  $t$  时液体的蒸气  
压；

$P_{\text{M}}$  = 压力计上的读数；

$P_{\text{AT}}$  = 大气压力；

$t_0$  = 周围空气的温度。

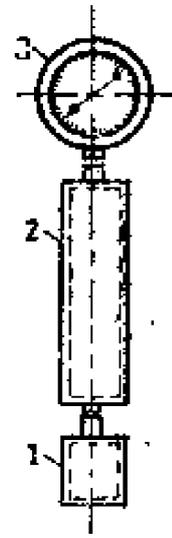
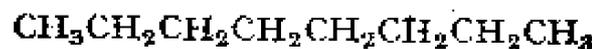


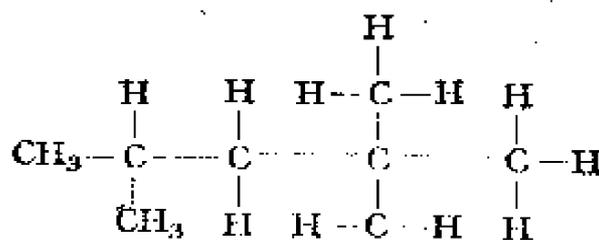
图 20. 汽油蒸气压  
测定器  
1, 2 -- 大小容器；  
3 -- 压力计

汽油的爆震性是用辛烷值表示的。所谓爆震性就是当汽油蒸气和空气的混合物在发动机汽缸内进行压缩时，不稳定的烃类受高温高压的作用，

很快就被氧化，因此它在压缩过程中就已燃烧发热。它所产生的力量就和正在压缩的活塞的作用抵触，而产生爆震，汽缸就震击发出声音。这种现象会使发动机的效率降低，同时汽缸也容易损坏。汽油是否产生爆震和汽油的成分及发动机的压缩比有关系。同样的汽油，压缩比愈高，愈容易产生爆震。对各种烃类来讲，直链的烷烃最容易产生爆震，增加支链可以改善爆震性，碳原子愈集中愈好。例如正辛烷的爆震是很严



正辛烷



异辛烷

重的，而异辛烷則相反，是一种很好的航空汽油。环烷烴比直鏈烴好，芳香烴則比环烷烴更好。

汽油的爆震性用辛烷值表示，測定辛烷值的方法如下：

把要測定辛烷值的汽油放在專門为測定辛烷值用的标准引擎中燃燒。这引擎的压缩比可以变动。将压缩比一步步增加，看它在什么压缩比下开始爆震。记录这个压缩比的数字，然后将异辛烷(抗震性最好的)和正庚烷(抗震性最坏的)以不同比例配合，将每一种混合物在标准引擎中以上面找出的压缩比燃燒，看哪一种比例的混合物和要測定的汽油性能相同，所得的混合物中异辛烷的百分比就是需要測定汽油的辛烷值。例如假使有一种汽油在标准引擎中燃燒时，当压缩比从 4 增至 5 时开始爆震，而当混合物中异辛烷及庚辛烷的比例調整到含异辛烷等于 70% 时在压缩比等于 5 的条件下也产生爆震，那末这一汽油的辛烷值就等于 70。

汽油的化学稳定性也是很重要的，汽油的化学稳定性是由汽油中所含不飽和烴类的多少来决定的。不飽和烴在原油中并不存在，但当原油蒸餾时，受热分解就产生不飽和烴；特别是裂化汽油，含不飽和烴很高。这种不飽和烴特别是双烯烴很容易叠合成胶质，因此这种汽油在貯藏过程中会逐渐叠合成胶。成胶以后，汽油在使用时就会在噴嘴中不能蒸发而將汽化器阻塞、使引擎发生故障。这一性质对飞机燃料特别重要。此外汽油不应含有硫、酸类及其他能腐蝕金属的东西。

汽油的凝固点不能高于  $-60^{\circ}\text{C}$ ，常常低于  $-100^{\circ}\text{C}$ 。汽油的热值也是很重要的，一般为 11,000 千卡/公斤，航空汽油則为 11,300 千卡/公斤。热值愈高，运输时所占地位就愈小，这对航空汽油特别重要。

## 2. 柴油的特性和鉴定方法

对柴油来讲,最重要的性质是燃烧性。燃烧性是这样的:先将空气在柴油引擎的汽缸中绝热压缩,利用压缩所产生的热使空气温度提高,然后喷入燃料。从燃料的喷入到点燃燃料有一段极短时间,这段时间称为点火迟落,点火迟落时间愈短,引擎转速就可以愈快,也就是说这种柴油的燃烧性很好。长链烷烃这一性质很好,而芳香烃则很坏。所以各种柴油的点火迟落就可以利用这两种烃类比较确定。目前已规定以正十六烷作为燃烧性最好的标准,它的十六烷值等于100, $\alpha$ -甲基萘作为最坏标准,它的十六烷值等于0。其他燃料介乎两者之间的,则以与这燃料点火迟落相同的十六烷及 $\alpha$ -甲基萘的混合物中十六烷的百分比作为它的指标。这指标就称十六烷值。例如含51%芳香烃、8%环烷烃及41%烷烃的燃料,它的十六烷值为25;含12%芳香烃、13%环烷烃及75%烷烃的燃料,它的十六烷值为63。高速柴油机所用的燃料,要求十六烷值为40~50。

## 第六章 石油产品的精制

从上述蒸馏或裂化所得的产品还是粗产品,必须经过精制以后才能应用。如汽油、煤油等必须经过酸洗、碱洗、脱硫等精制以除掉有害杂质;润滑油必须去除沥青及石蜡,使凝固点降低。现按产品的种类将精制方法分别加以叙述。

## 1. 輕餾分的精制

輕餾分包括汽油、輕溶劑油及煤油，它們如果不經精制，則含有酸類（主要是環烷酸）、硫化合物（如硫化氫、硫醇、噻吩等），還有不飽和的烴類（如二烯烴等）。這些有害雜質如不除去，會影響產品的質量。酸類對貯器及燃燒器具會有侵蝕性；含硫化合物使汽油在燃燒中產生臭味，並能促進成膠；不飽和烴使油品穩定性降低，久貯後先是變色，然後產生膠質。因此，油品必須經過精制。精制方法如下：

（一）酸鹼洗滌 油品用濃硫酸洗滌可以去除不飽和烴、膠質、氮和硫化合物。硫酸在常溫之下，與飽和烴及環烷烴幾乎沒有作用，但和異構烴及芳香烴反應變成磺酸化合物。所以酸洗的時候，硫酸的濃度、用量及反應溫度必須嚴格控制。一般用的是 90~92% 濃硫酸。用量須視油品性質而定，含硫高的油品，硫酸用量就須多。接觸時間約 6~15 秒鐘，溫度愈低愈好。

酸洗過度會使汽油的品質降低，因為汽油中的芳香烴及異構烴都能使汽油辛烷值提高。洗滌過度將這些烴類洗去，能使汽油辛烷值降低。

洗滌的方法是把油品裝入具有錐形底的洗滌器中，徐徐加入硫酸，不斷攪拌，然後澄清，酸渣即沉於器底，將其放出。

酸洗之後隨即水洗，以去除殘留硫酸。再繼之以鹼洗，鹼洗的目的是去除酸洗中殘留下來的無機酸，也同時去除油品中的環烷酸及硫化氫。有些油品含硫（或酸）高，則在酸洗之前，必須先進行鹼洗。鹼洗也可以去除部分硫醇。

环烷酸和碱反应生成环烷酸钠，而环烷酸钠在水中很容易起加水分解反应，所以在碱洗时为避免加水分解，碱的浓度必须提高，反应温度必须降低。但浓碱和低温均能促使乳化，使油水不易分开，不过这情况对轻馏分油品不太严重。一般碱的浓度采取 15%，用量 0.02%，温度 15°C，所用碱的种类可以是氢氧化钠、碳酸钠或氢氧化铵。

碱洗后应再进行水洗，以洗去残碱。

裂化汽油经酸洗后，部分不饱和烃起了叠合反应，沸点提高，所以必须再经一次蒸馏，以调整各馏分的正确气化温度。

(二) 裂化汽油的白土气相精制 裂化汽油中含有很多不饱和烃，会影响汽油的稳定性。这种不饱和烃在压力下加热，以白土为催化剂，可叠合成胶状物或高沸点产物。白土精制的设备如图 21。

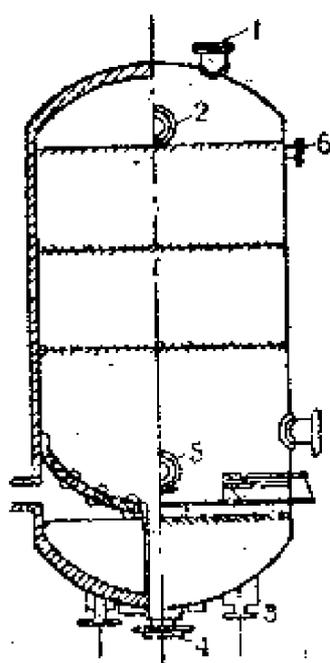


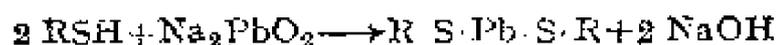
图 21. 汽相白土精制塔  
1—白土入口； 2—蒸气出口； 3—叠合物出口；  
4—白土出口； 5—蒸气入口； 6—清洗口

热，以白土为催化剂，可叠合成胶状物或高沸点产物。白土精制的设备如图 21。

操作条件：压力 4.0~5.0 大气压，上部温度 230~240°C，白土层厚 3 米，颗粒 1~2 毫米。白土用量为油品的 0.3~0.4%。

(三) 脱硫 轻馏分的脱硫方法很多，从作用上来讲，可以归纳成两类。第一类是将有害的硫化物转变成无害的硫化物，第二类是将硫化物根本除去。

(1) 亚铅酸钠脱硫法：这方法是将有害的硫醇变成无害的二硫化物。其反应如后：



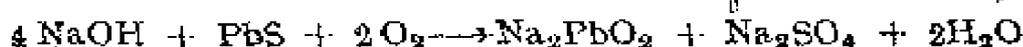
硫醇
亞鉛酞鈉
中間產物
氫氧化鈉



二硫化物

亞鉛酸鈉溶液製造方法為：按下述比例配料：苛性鈉10%（濃度為9~18%），氧化鉛6%，水84%。先將苛性鈉溶液加熱到85~90°C，不斷用空氣攪拌，將粉狀氧化鉛分批加入，每批約20~25公斤。加完後，攪拌6小時，然後沉降。

脫硫時汽油先在1.5~2大氣壓下通過加硫器，然後與亞鉛酸鈉溶液同時噴入脫硫塔。沉降後已經精制的汽油與亞鉛酸鈉分開。亞鉛酸鈉溶液可以循環使用，但其效率逐步降低，降到一定程度必須再生。再生的方法是將亞鉛酸鈉加熱到75~80°C，打入空氣，使之氧化。每公斤氧化鉛需7.5立方米空氣。



氫氧化鈉
硫化鉛
空氣中的氧
亞鉛酸鈉
硫酸鈉
水

(2) 加強化劑的苛性鉀脫硫醇法：30%的氫氧化鉀加上30~50%的強化劑，如異丁酸甲鹽、芳香磺酸鈉、甲醇及丹寧等所成的鹼液可以溶解硫醇，此溶液加熱到140°C後，硫醇又可放出，鹼液獲得再生。硫醇的吸收及脫去均在填料塔中進行。

(3) 汽油中的硫醇也可以用矽土做催化劑，在400°C下氣相裂化成硫化氫。硫化氫在汽油穩定時即被除去，殘余的硫化氫可在鹼洗時去除。將汽油加熱到370°C，通過充滿白土顆粒的反應塔。反應塔溫度400°C，壓力0.6大氣壓，空間流速1.65立方米/秒。

(4) 加氫脫硫：汽油在320~440°C、5~20大氣壓下，以MoS<sub>2</sub>作催化劑進行加氫，則硫化物也可以變成硫化氫放出。

## 2. 潤滑油質分的精制

潤滑油種類很多，各種潤滑油都有它的特殊要求，所以精制的方**法也是多種多樣的，而且由於應用的原料不同，精制方法也不一樣。**

潤滑油一般可分為：

① 工業潤滑油，包括一切應用於不與水蒸汽和熱空氣直接接觸的條件下，操作的機械或機床的潤滑油。

② 內燃機潤滑油，包括航空潤滑油、汽車潤滑油、拖拉機潤滑油、柴油機潤滑油及馬達潤滑油。這類潤滑油的共同特點是在高溫下操作。

③ 蒸汽機潤滑油，就是汽缸油。它的特點是在高溫下操作，並與水蒸汽直接接觸，而且冷凝後要容易與水分開。

④ 特殊用油，如透平油、變壓器油及壓縮機油等。

各種潤滑油的性能雖不一樣，但決定潤滑油性質的主要指標却是相同。在操作中決定潤滑油性質的主要指標如下：

(一) 抗氧化性 抗氧化性就是對氧分子的安定性。潤滑油氧化後生成有機酸類、酚類、酮類、醛類、酯類及醇類。酸類及酚類的增加會增加潤滑油的腐蝕性；酮類及醛類的增加可生成縮合物，使潤滑油粘度增大，縮合的結果也可以生成膠質及瀝青質，使潤滑油的凝固點提高，炭渣增加；酯類和醇類對潤滑油性質沒有影響。

潤滑油抗氧化性的好壞和原油性質有關，烷烴比較安定，不易被氧化，環烷烴及烯烴最容易被氧化，芳香烴結構愈複雜愈容易被氧化。天然礦物油中含有一種抗氧化劑，能增加潤滑油抵抗氧化作用，這種東西當精制過度時容易被當做雜質

除掉，所以精制过度的潤滑油对氧化的安定性反而較差。一般以溶剂处理的潤滑油比用酸洗精制的潤滑油对氧化的安定性要差，就是这个道理。

(二)粘度 粘度是潤滑油的决定性指标，潤滑油能否起潤滑作用，首先取决于粘度是否合适。粘度与潤滑油的化学組成有密切关系，烷烴粘度最小，环烷烴粘度最大。同样的烴类分子愈大，粘度也愈大。

粘度对潤滑油的影响还不仅如此，粘度随溫度改变而变化的大小也是非常重要的。有些潤滑油在低溫时粘度很大，但溫度略为升高，粘度就变得很小。这样在常溫时潤滑油的粘度虽然符合要求，但在操作时溫度略有改变就不合适了。这样的潤滑油显然是不合要求的。

粘度随溫度改变而变化的性质以粘度系数或粘度指数来表示。粘度系数是苏联常用的指标，粘度指数是英美常用的指标。我国目前两种指标都有遇到，但主要还是以粘度系数为标准。

$$\text{粘度系数} = \frac{\nu_0 - \nu_{100}}{\nu_{50}}$$

$\nu_0$ ,  $\nu_{50}$ ,  $\nu_{100}$  各表示在  $0^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  时的动力粘度。  
粘度系数愈小潤滑油性能愈好。

$$\text{粘度指数} = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

$U$ ——是粘度指数未知的潤滑油在  $100^\circ\text{F}$  时用薩氏粘度計測定的以秒为单位的粘度；

$L$ ——是粘度指数等于零的标准油在  $100^\circ\text{F}$  时用薩氏粘度計測定的以秒为单位的粘度；

$H$ ——是粘度指数等于 100 的标准油在  $100^{\circ}\text{F}$  时用薩氏粘度計測定的以秒为单位的粘度。

两种标准油及未知油在  $210^{\circ}\text{F}$  时的粘度應該相同。这样求得的粘度指数愈小, 油的性能愈好。粘度指数愈小, 就是粘度对温度的变化愈小。烷烴的分枝愈多, 粘度指数愈小。

(三) 潤滑油的凝固点 当潤滑油凝固时, 就失去了潤滑作用, 所以潤滑油凝固点愈高, 用处愈小。对低温操作的潤滑油, 凝固点更为重要。高空飞机中用的潤滑油及低温冷冻机中用的潤滑油都需要很低的凝固点。

潤滑油的凝固点与油中存在着石蜡和粘度指数低的油有关。所以要使油的凝固点提高, 必須把脱蜡工作做好, 并且要去除粘度指数低的組分, 这些就是側鏈短、环数多的烴类。

(四) 潤滑油的炭渣值 炭渣值是将油放在一种特制的坩堝中密封加热, 使油分解后所得焦炭的重量, 炭渣值在一定的程度上表示在内燃机燃燒室中油渣的生成量。如将油精制到无色、无瀝青并含芳香烴低, 那么它的炭渣值是很低的。

(五) 潤滑油的酸值 潤滑油的酸值是由环烷酸, 酚类及精制时殘留的无机酸引起的。酸值高了会侵蝕金属, 所以酸值不应超过 0.35。酸值是用 KOH 的酒精溶液来滴定的, 上面所表示的数值就是 1 克油样所用的 KOH 毫克数。

潤滑油精制方法有: 硫酸精制、碱洗、白土精制、溶剂精制、脱蜡等。現分別列述于下:

(1) 硫酸精制 硫酸精制能去除油中不飽和化合物、胶质、氮化合物、部分环烷酸及含硫化合物。硫酸和环烷酸化合会使环烷酸磺化, 同酸渣一起除掉。但环烷酸过多, 会使硫酸濃度降低, 影响对其他杂质的去除, 所以酸值过高的油类, 在

用硫酸精制前最好先进行碱洗。酸洗时用酸过多，会使有用的烟类损失增大，特别是芳香烃。

将要洗的原料经过换热器用泵打入酸洗槽。酸洗槽为一有锥形底的圆筒如图 22 所示。将原料加热到多少温度由原料的粘度决定，一般在 $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 范围以内。为增加粘度高的油的流动性，便于运输，温度需较高，但对酸洗效果来讲，温度却是愈低愈好。油料加满后即开始空气搅拌，同时加入少量硫酸脱水，搅拌 $0.5\sim 1$ 小时。加入硫酸的浓度为 $92\sim 97\%$ ，用量为原料的 $3\sim 5\%$ ，也可以多至 $15\sim 25\%$ 。

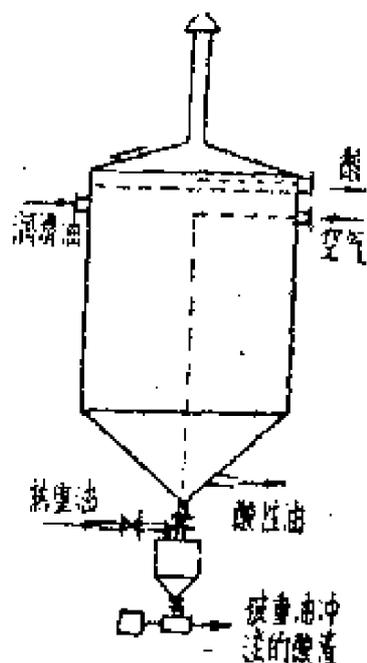


图 22. 酸洗槽

第一次脱水加入的酸量为总酸量的 $0.25\sim 2\%$ 。用酸量多的时候，必须分批加入，以降低油的损失。

脱水的酸加入后，搅拌 $0.5\sim 1$ 小时，沉降 $1.5\sim 2$ 小时，放去酸渣。再在激烈搅拌下加入其余的酸（或分成几批加入），搅拌 $50\sim 70$ 分钟，再加入 $6\sim 9\%$ 的苛性钠溶液、水玻璃溶液、冷水或润滑油的碱渣作为凝聚剂。再搅拌 $10$ 分钟，沉降 $3\sim 4$ 小时，放去酸渣，再沉降 $6\sim 8$ 小时，再次放去酸渣。最后将油放入沉降槽中，沉降 $8\sim 24$ 小时，然后送去碱洗。

酸洗时损失很大，最小 $3\%$ ，大者可达 $30\%$ 。酸洗也可以在连续装置中进行。其流程如图 23。

油料用泵从贮罐抽出，经过蒸汽预热器 1，送入比例器 2。酸则也按一定数量用泵 7 从酸罐 6 打入器内。混合物经混合泵 3 进入反应槽 4，在槽中停留一定时间，使之充分反应，一

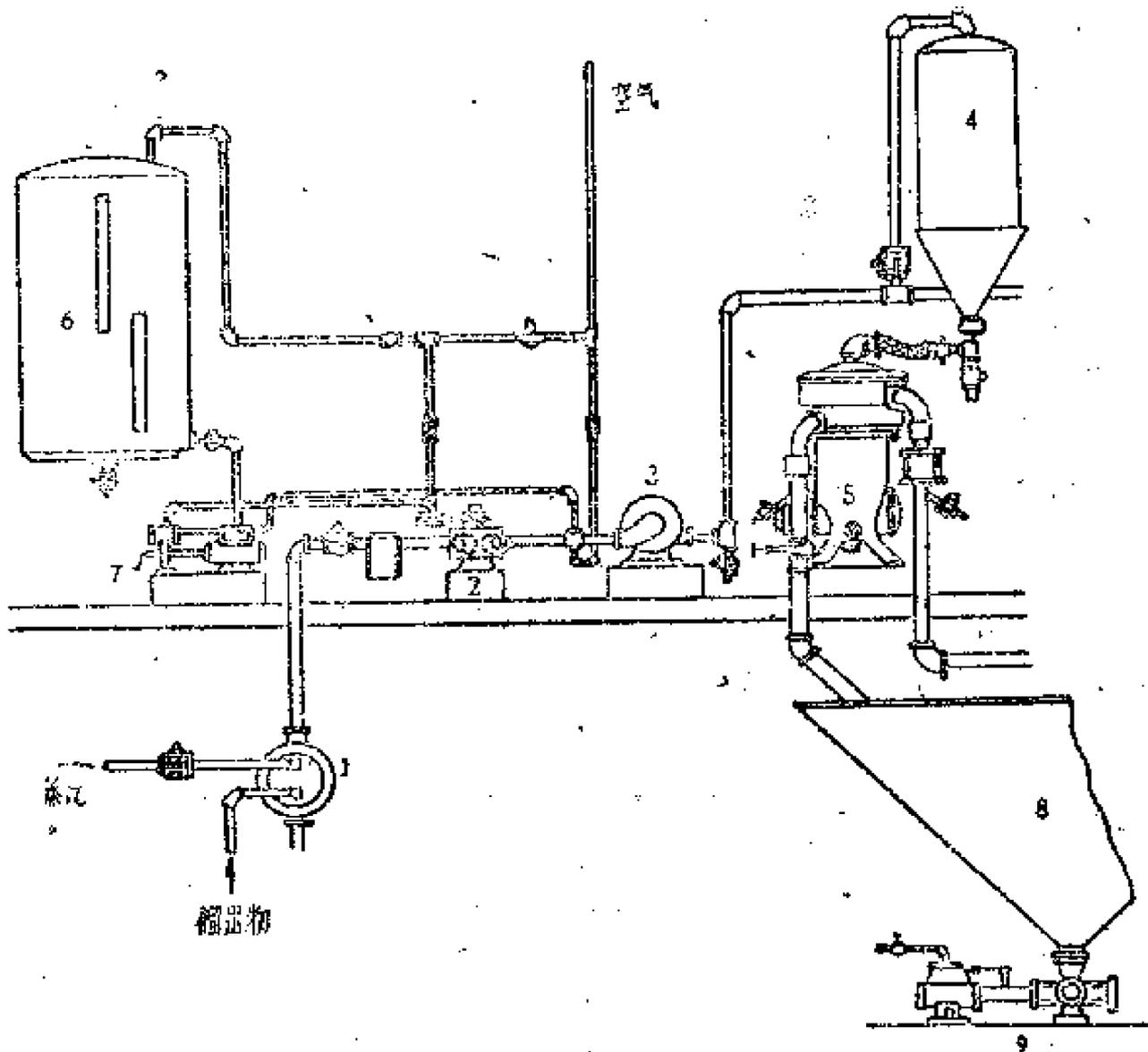


图 23. 用离心机的润滑油连续酸洗流程图

1—蒸汽预热器；2—比例器；3—混合泵；4—反应槽；5—离心机；6—贮酸罐；7—酸泵；8—酸渣斗；9—酸液泵

般反应时间为 10~12 分钟。油及酸渣混合物就在离心机 5 中互相分离。

(2) 碱洗 碱洗在酸洗之前或之后进行都可。上面已经讲过，如果油中含环烷酸多，在酸洗前必须进行碱洗，以使预先中和。在酸洗后再一次碱洗，然后用水洗去剩余碱，再用热空气干燥。

碱洗温度为 30~45°C，较粘的油可在 60~65°C 进行。碱洗

是否完毕,可以用酚酞指示剂試驗,到試剂变紅为止。然后加热到 $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ 或 $80\sim 95^{\circ}\text{C}$ 以加速沉降速率,沉降时间为 $4\sim 6$ 小时。將碱渣放去,加入油量的 $15\sim 20\%$ 的汽凝水,攪拌放去带碱性的洗滌水。水洗进行三次,最后一次放去水后,吹入热空气 $3\sim 5$ 小时,至油品在 $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ 时的顏色透明为止。

碱洗的困难是环烷酸皂会水解,并易和油、水发生乳化。为避免水解,碱液可以濃些,溫度可以低些,但实际上后一困难比較难解决。为减少乳化現象,常在較高溫度下以弱碱液进行。乳化液也可以用加入弱无机酸或酒精的方法来破坏。

(3) 白土精制 白土精制是潤滑油精制的最后一步。白土精制可以改良潤滑油的性質,包括顏色、炭渣值、抗氧化性、抗乳化性等,并可除去殘余的选擇溶剂。

白土精制有二种方法。第一种是将白土装入一过滤器中,白土层約为 $3\sim 6$ 米,然后将加热到 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的潤滑油注入器中进行过滤,过滤速度为每平方米截面积 $1029\sim 1370$ 米/日,白土顆粒的大小則根据潤滑油的性質而不同,对于粘度高潤滑油为 $0.5\sim 2.0$ 毫米,低粘度潤滑油为 $0.3\sim 0.5$ 毫米。第二种方法是将等于油料量 $10\sim 20\%$ 的白土与油料混合加热到 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ ,然后过滤。

除天然白土外,也可以使用活化白土进行精制。活化的方法是将白土以稀硫酸( $8\sim 15\%$ )处理,酸处理后的白土用水洗滌数次以去除游离酸及硫酸鋁。沉降放水后得 $30\%$ 活性白土及 $70\%$ 的水混合物,即可用于精制。

(4) 选擇溶剂精制 选擇溶剂精制法的优点是能改良粘度指数,精制产生的廢物可作燃料,溶剂可以再生;其缺点是設备复杂,精制后油的顏色不好,必須再經白土精制脫色。

選擇溶剂精制是使用一种溶剂，这种溶剂对油品中需要除去的组分有很高溶解度，但对油品中需要留下的组分溶解度却很低。这样通过提取，便使油品中的有害组分得以去除。

优良的溶剂必须具备下列品质：

- ① 对油中有害组分的溶解度愈高愈好；
- ② 对油中有用的组分的溶解度愈低愈好；
- ③ 容易再生；
- ④ 在精制情况下要稳定；
- ⑤ 溶剂及精制油品的密度差要大，能在沉降时很容易分层；
- ⑥ 沸点要适当，不要过低或过高，免得使操作困难；
- ⑦ 应无毒，便宜，容易取得；
- ⑧ 无腐蚀性。

实际上常常应用的溶剂是：糠醛，酚，丙烷、甲酚和酚，二氧化硫和苯等。

溶剂精制作业的流程见图 24。

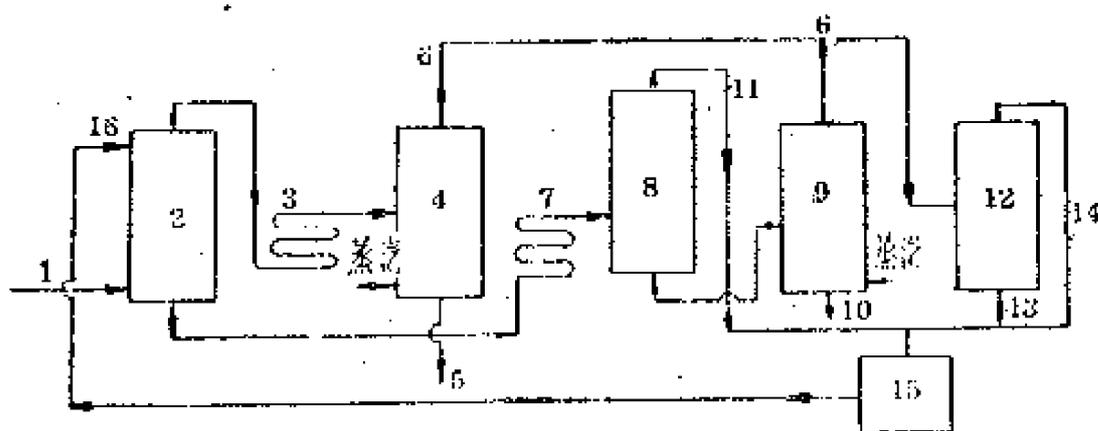


图 24. 润滑油选择溶剂精制流程图

1—被精制的润滑油；2—提取系统；3—提余液加热器；4—从提余液泵出溶剂；5—提余物；6—水蒸汽及溶剂蒸气出口；7—提取液加热；8,9—溶剂蒸发器；10—提取物出口；11—无水溶剂；12—溶剂及水分离器；13—水出口；14—无水溶剂；15—溶剂储罐；16—溶剂进口

被精制的油品 1 及溶剂 16 一起进入提取系统 2, 提余物从顶部放出到加热器 3, 再到蒸发器 4 将溶剂蒸出, 而润滑油从 5 放出。溶剂蒸气及水蒸汽冷凝后, 进入溶剂及水的分离器 12, 水从 13 放去, 溶剂从 14 经溶剂贮罐 15 又回到 16 去使用。提取液则经加热器 7 到溶剂蒸发器 8, 溶剂经 11 到 15, 再回到 16 去用。提取物即废油从 10 放出。

(5) 润滑油脱沥青 残渣润滑油含有很多胶质及沥青质。虽经一次溶剂精制, 仍不能除尽, 使提余物与提取物不能很好分开, 所以在这种情况下, 最好单独来一次脱沥青。脱沥青可以应用减压蒸馏, 硫酸法或溶剂法。前两者处理困难, 损失大, 因此实际上常用溶剂法。溶剂法中所用溶剂是丙烷, 丙烷在压力下可以溶解全部油类, 剩下胶质及沥青质不溶解, 这样便能达到除沥青的效果。分开后放去压力, 丙烷变成气体放去, 留下了脱去沥青的油品。

脱沥青操作温度为  $60\sim 85^{\circ}\text{C}$ , 压力为  $25\sim 30$  大气压。

(6) 润滑油脱蜡 润滑油脱蜡过去单纯用冷却法, 虽然冷却温度很低, 脱蜡仍不完全。而且因为在低温之下, 油的粘度升高, 所以过滤发生困难。

脱蜡所用溶剂有下列几种:

① 苯-酮溶剂: 丁酮  $25\sim 50\%$ , 甲苯  $12\sim 25\%$ , 苯  $40\sim 60\%$ ;

② 二氯乙烷-苯溶剂: 苯  $22\sim 25\%$ , 二氯乙烷  $78\sim 75\%$ ;

③ 丙烷。

溶剂脱蜡流程如图 25。

溶剂及润滑油进入混合器 1, 然后到加热器 2, 以蒸汽加热使全部溶解, 然后到预冷器 3 以冷水冷却, 再到热交换器 4

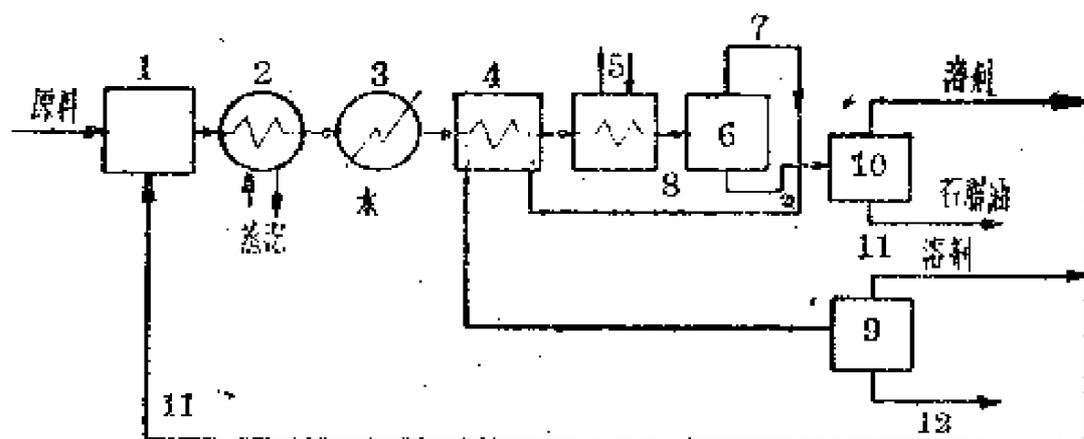


图 25. 润滑油溶剂脱蜡流程图

- 1—混合器； 2—加热器； 3—预冷器； 4—热交换器； 5—冷却器；  
6—分离器； 7—已脱蜡的油溶剂； 8—石蜡溶剂液； 9—精制油罐；  
10—溶剂再生器； 11—溶剂； 12—脱蜡后的润滑油出口

以已脱蜡润滑油冷却，再到冷却器 5 以冷却剂冷却，然后在分离器 6 中，使含蜡溶液及精制好的油品分开。精制油品经换热器 4 而到精制油罐 9。含蜡溶剂则在溶剂再生器 10 中蒸去溶剂，溶剂冷凝后可循环应用，留下的是石蜡脂或石蜡油，进一步加工后，可以用来制造其他产品。

## 第七章 石油废气的利用

由于石油是由气体烃、液体烃及固体烃相互溶解而成，所以在分馏的时候，沸点低于室温的烃类都先变成气体放出，这就是石油气。石油气中主要组分为甲烷(约40~50%)，此外尚有乙烷(10~17%)、丙烷(15~30%)、丁烷(15~30%)等。这是蒸馏厂出来的石油气的情况。裂化厂出来的石油气组成则有些不同，因为裂化厂的废气是由大分子油类经裂化后所变成的小分子气体，所以这种气体中除了有烷烃之外，还含有烯烃，如乙烯、丙烯及丁烯等。这些烃类都是有价值的化工原

料,可以从它們做出各种塑料、醇类、醛类、还有高級汽油。

此外还有从純气田产出的气体,就是天然气,或称干气或貧气。貧气含 90% 以上的甲烷, 1~2% 乙烷, 1% 以下的丙烷及丁烷,此外还可能含有氦气。

天然气和石油气一样,也是重要化工原料,也可以从它們做出塑料、醇类、醛类、以及高級汽油。現在將它們加工的方法叙述如后。

### 1. 石油气体的分离

通用的分离方法有两种,一种是加压冷冻法,另一种是吸附法。加压冷冻法(图 26)就是在压力下将气体液化,只剩甲烷( $C_1$ )及乙烷( $C_2$ )仍为气体状态,从塔  $K_1$  頂部放出。使从塔底引出的較重烴类通过第二塔  $K_2$ 。将压力减低,温度提高,使丙烷( $C_3$ )放出。剩下液体再在第三塔  $K_3$  中进一步放松压力,提高温度。从塔  $K_3$  頂放出丁烷气体,使之通过塔  $K_4$  再分为异丁烷及丁烷。从  $K_5$  塔底出来的为戊烷,戊烷經塔  $K_5$  分成异戊烷及正戊烷。

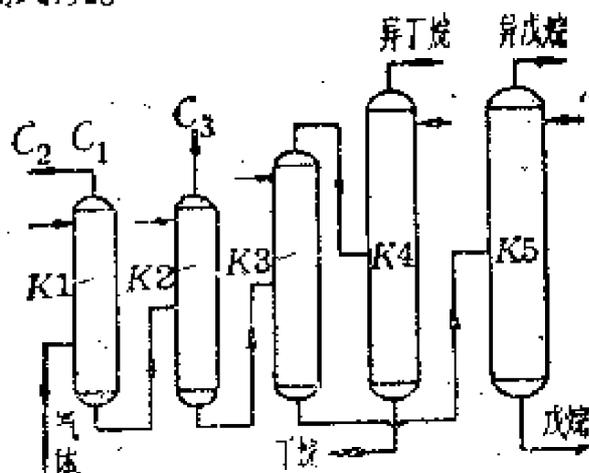


图 26. 加压冷冻法流程图

加压冷冻法气体分离的操作条件列于表 5。

表 5. 天然气分馏操作条件

塔	塔高, 米	塔板数	回流比	塔内温度°C		塔内压力 公斤/毫米 <sup>2</sup>
				上部	下部	
乙烷塔 $K_1$	15	30	3:1	—	—	28
丙烷塔 $K_2$	15	30	3:1	60	132	—
丁烷塔 $K_3$	22	30	6:1	—	135	9.6
异丁烷塔 $K_4$	34	66	7:1	58	74	7.1
异戊烷塔 $K_5$	34	66	14:1	83	124	4.2

另一种方法是吸附法, 活性炭对容易液化, 而且沸点比较高的烃类吸附能力大, 吸收时放出热量也多。如果我们把活性炭从一个塔的顶部向下移动时, 与自下而上的气体相遇, 此

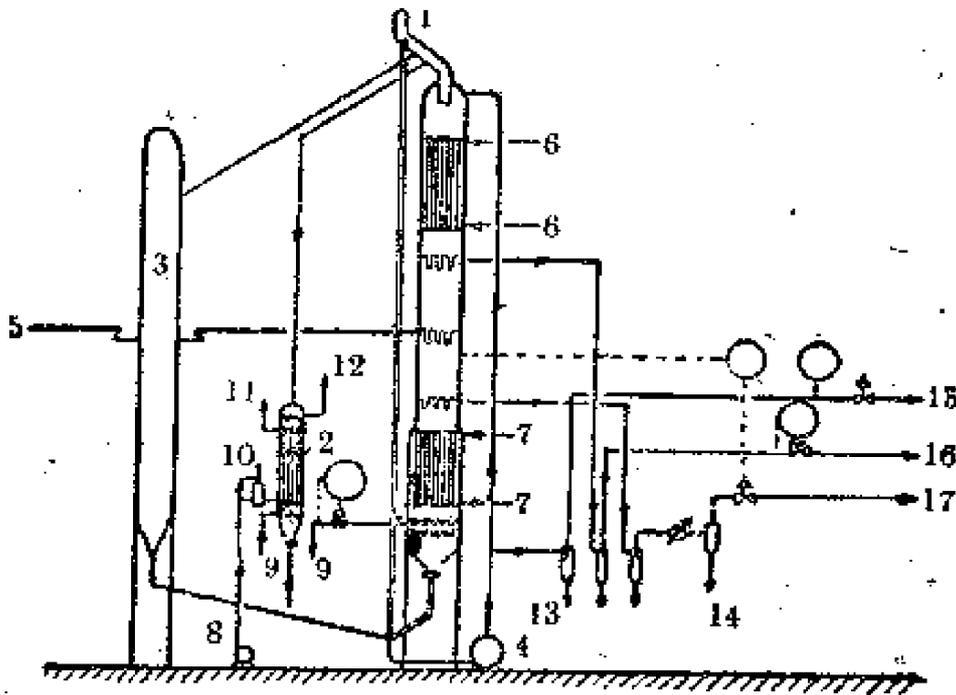


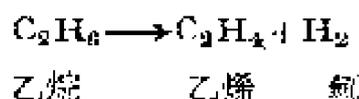
图 27. 超吸附法原理流程图

1—连续运转的吸附塔; 2—吸附剂的活化器; 3—吸附剂预器; 4—循环压气机; 5—原料气体; 6—冷却水; 7—载热体; 8—空气; 9—水蒸汽; 10—燃料气; 11—炉膛气体(进入烟囱); 12—气体(进入燃料气网); 13—吸附剂粉末; 14—水; 15—吹扫气体(进入燃料气网); 16—脱去乙烷的气体(进入燃料气网); 17—浓缩的乙烯馏分

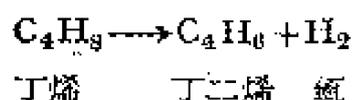
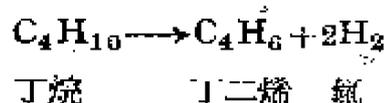
时容易被吸附的气体先被吸附,不易吸附的气体则慢被吸附。当吸附了气体的活性炭向下移动时,最后被塔底通入的蒸汽加热,将吸附的气体蒸出。就这样在塔的不同高度处可以抽出不同烃类。用这样的方法可以将含碳原子不同的烷烃分开,也可以将烯烃和烷烃分开。从石油气中分离乙烯就可以采用这种方法。这种方法就叫做超吸附法(图 27)。

## 2. 脱 氢

烷烃的用途比较小,如能将烷烃变成烯烃,用途就可大大的增加。使烷烃变成烯烃的方法称为脱氢;例如乙烷脱氢变成乙烯:



烷烃含碳原子愈多,脱氢愈难,例如使烷烃在 750°C 时裂化,可得 79% 乙烯、50% 丙烯及 10% 丁烯。气体烷烃的脱氢反应在 450~600°C 时进行,这时候烯烃产率最高。烷烃脱氢所用催化剂为钨、锌、铬、锰及铝的氧化物。例如从丁烷或丁烯在 525~575°C 和常压下用氧化铬-氧化铝 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 作催化剂可以得到 85~92% 丁二烯。丁二烯是人造橡胶的原料。



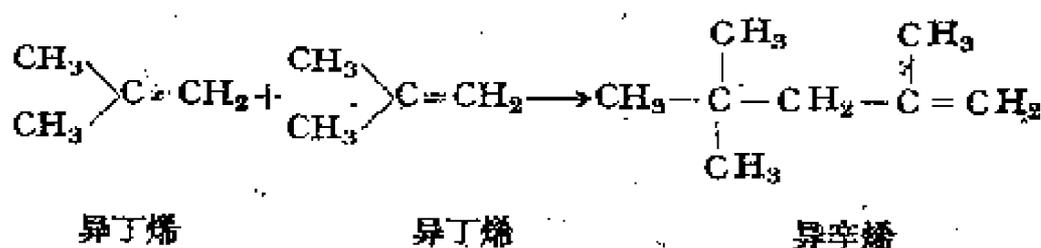
丁烷脱氢可以一步进行,也可以分两步进行,就是先变成丁烯,由丁烯再脱氢变成丁二烯。丁烷脱氢为丁烯的反应,在常压及 570~600°C 下进行,丁烯脱氢成为丁二烯则在 600°C

及0.17大气压下进行。

生成的丁二烯和其他气体的分离可以用氯化铜络合物。 $C_4H_6$  与  $NH_4CuCl_2$  化合成  $Cu_2Cl_2C_4H_6$  沉淀,就可与其他气体分开。

### 3. 叠 合

裂化过程中所产生的气体中含有碳原子 2~5 个的烯烃及烷烃,可以将它叠合成为汽油。这就是说将短分子连接起来变成大小适宜于作为汽油分子的长分子。含碳原子从 5~10 个的烃类是用作汽油最适宜的。例如:



这样得到的汽油由于在分子结构中有很多支链,所以辛烷值很高。

叠合反应可以在  $700^{\circ}C$ 、2~3 个大气压下进行,其流程见图 28。

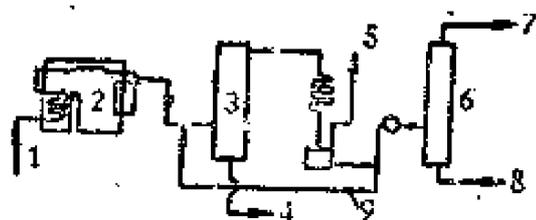


图 28. 叠合法制造汽油流程图

- 1—原料气; 2—管式加热反应炉; 3—重油分离器; 4—重质重油; 5—废气; 6—稳定塔; 7—多余气体(循环使用); 8—叠合汽油; 9—用以冷却产品的精制叠合物

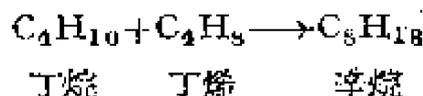
将含有碳原子 2~5 个的烷烃及烯烃的原料气 1 在管式炉 2 中加热到 700°C, 反应就在这里进行。然后与部分产物 9 相混合, 使之冷却, 并进入焦油分离器 3, 将焦油 4 分去, 油蒸气进入冷却器中冷却, 再到油气分离器中分去未叠合气体。液体部分一部分回去作冷却用, 其余进入稳定塔, 蒸出多余气体, 塔底出来的就是叠合汽油。用加热叠合法制造汽油, 由于温度很高, 烷烃也能裂化成烯烃。

另一方法是催化叠合, 反应温度是 200~250°C, 压力是 25~70 大气压, 以正磷酸为催化剂。我国玉门油厂就是用的催化叠合法。

烯烃和烯烃叠合以后仍旧是烯烃, 因此上面所举的例子中, 丁烯和丁烯叠合就成为辛烯, 而烯烃由于含有不饱和的双键, 性质不稳定, 用作汽油, 容易成胶, 所以还要使它变成高级汽油, 就是说, 必须加氢使它变成辛烷。

#### 4. 异丁烷的氢化

叠合的缺点是最后必须加氢。如使丁烷与丁烯化合就可以成为辛烷。

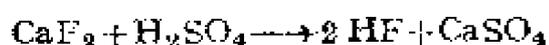


这反应就叫做氢化。氢化的条件也很简单, 可以用 96~100% 硫酸或氟磺酸做催化剂。用硫酸做催化剂时, 反应温度是 0~10°C, 接触时间为 20~40 分钟。硫酸和烃类的体积比为 1:1。90~95% 的产物是航空汽油。

用氟磺酸做催化剂时, 反应温度为 25~30°C, 就是在常温下反应, 不必象用硫酸时那样在夏天必须人工冷却。其缺

点是氟化氢比较贵，而且容易使皮肤烧伤。

氟化氢可以用浓硫酸在  $150\sim 200^{\circ}\text{C}$  下与萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) 作用制得：



萤石    硫酸    氟化氢    硫酸钙

氟化氢对皮肤侵蚀很厉害，但当时不觉得，要到相当时间之后才感觉到，所以操作人员必须提高警惕。

过去人们都把石油废气当作燃料烧掉，但是石油气却是宝贵的原料，它不但可以制造高级飞机汽油，还可以作为塑料和人造橡胶的原料。在“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”的总路线照耀下，在上海炼油厂的旁边已办起了高桥化工厂，它就是利用石油废气作为原料的。

### 参 考 文 献

1. 卡特崙柯著，張焱譯：石油，燃料工业出版社出版。
2. 卡薩特金著：化工原理，重工业出版社出版。
3. 伊·尔·古列維奇著：石油工学第一卷第一及第二分册，石油工业出版社出版。
4. 斯·恩·奥布良德奇可夫著：石油工学第二卷第一及第二分册，燃料工业出版社出版。
5. 恩·伊·切尔諾茹可夫著：石油工学第三卷第一及第二分册，燃料工业出版社出版。
6. 伏·耶·巴尔霍明科著：石油及气体炼制工学，燃料工业出版社出版。
7. С. И. Вольфович, А. П. Егоров, Д. А. Эпштейн 著：  
Общая химическая технология, Том I, Госхимиздат, 1953.
8. B. Pugh 及 J. M. A. Court: Fuels and Lubricating Oils,  
沪西书店翻印, 1949.
9. 化学世界, 1958 年第 10 期。

