

石油化工中等职业教育教材

# 炼油工艺学

陆士庆 主编



中国石化出版社

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

石油化工中等职业教育教材

# 炼油工艺学

陆士庆 主编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书为石油化工技工学校炼油专业用统编教材,主要讲述石油及其产品的性质和要求、石油的蒸馏、燃料油的生产(催化裂化、催化重整、气体分馏、烷基化、延迟焦化、加氢裂化)、润滑油生产(溶剂精制、酮苯脱蜡、丙烷脱沥青)以及加氢精制。

本书适用于石油化工技工学校炼油专业用,及炼油中级工培训用,也可供炼油操作工阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

炼油工艺学/陆士庆主编.  
—北京:中国石化出版社,2007 重印  
石油化工技工学校统编教材  
ISBN 978-7-80043-290-3

I. 炼… II. 陆… III. 石油炼制-工艺学-技工学校-教材 IV. TE624

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 25578 号

### 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.cn

昌平第一排版厂排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 24 印张 1 插页 614 千字

2007 年 3 月第 2 版第 7 次印刷

定价:40.00 元

## 前 言

本书是根据原中国石化总公司技工学校炼油专业《炼油工艺学教学大纲》的要求编写而成的。可作为石油化工技工学校炼油专业教材和炼油中级工培训教材,也可供炼油操作工阅读。

本书主要讲述石油及其产品的性质和要求、石油的蒸馏、燃料油的生产(催化裂化、催化重整、气体分馏、烷基化、延迟焦化、加氢裂化)、润滑油生产(溶剂精制,酮苯脱蜡、丙烷脱沥青)以及加氢精制。本教材各篇后附有部分思考题和习题,可供参考。带\*号为选读内容。

本书是在原石油部1981年内部发行的《炼油工艺学》的基础上于1989年修改并试用后,在试用本的基础上再次修改编写而成的。由上海高桥石化公司炼油厂技工学校陆士庆、张洪汀、金陵石化公司炼油厂技工学校吕逸华、大连石化公司技工学校崔西城、张俊清、吴侠等同志编写,由陆士庆同志主编。在编写过程中,蒋国瑞、蔡岩等同志以及各兄弟学校曾提出不少宝贵意见,在此一并致谢。

由于编者水平有限,本书尚存在不少缺点和错误,敬请同志们批评指正。

编者

# 绪 论

石油主要是由碳氢化合物组成的复杂混合物。

关于石油来源的说法基本上有两种，一种是无机生成说，认为石油是由水和二氧化碳与金属氧化物发生地球化学反应而生成。另一种是有机生成说，认为古代的动植物的遗体经过许多世纪的堆积，被新岩层覆盖后，在地下逐渐形成石油和天然气。

石油生成后需流到一定场所，形成储油层，储油层需要有多孔性的、多裂缝的或多洞穴的岩层，在这种岩层中，石油在气体压力、重力、水静压力、岩层压力和毛细管作用下，能大量集中，而且在含油岩层周围还要有使油不能穿透的岩层，以防止积聚的石油和天然气漏掉，这样，就形成了具有工业价值的石油矿藏。

通过地质调查，发现了“储油构造”，并根据大量资料选定钻井位置，再通过钻井，对岩样岩芯的分析资料证实所寻找的地方是否有工业价值的贮油面积。

石油埋藏在地下深达三、四千米，浅的也有几百米。要将石油从地下采集到地面上来，要用钻机将地壳打开一条通路——钻井。油井建成后就可采油。开采初期，井底压力较大，石油可以自喷，在采油过程中，油层压力逐渐下降，为保持自喷，则可向井底送入高压水或压缩天然气，或用深井泵将石油抽上地面，这就是采油。

从油井中开采出来的石油称为天然原油。天然原油在矿场上脱水脱盐后送往炼油厂进行加工。

石油在炼油厂中经过各种加工，制成了大量的汽油、煤油、柴油、润滑油、沥青等等各种产品。

## 一、石油在国民经济和国防上的重要性

### 1. 石油是当代主要动力资源

自十九世纪内燃机出现以后，从石油中制成的汽油、煤油、柴油就成为汽车、拖拉机、内燃机车、船舶等不可缺少的燃料，其用量之大是相当可观的。

现代化国防装备主要以石油产品作为其动力来源，不仅坦克、飞机、装甲车、舰艇等及现代化武器多以石油产品为燃料，近代火箭燃料也有从石油中获得的。

作为燃料，石油较煤炭的发热值高，燃烧完全，使用方便，易于输送，因此，它是各种内燃机的主要动力资源。

### 2. 石油是优质的润滑材料

石油是提取润滑油的主要原料，目前全世界每年生产的石油约有2%作润滑油。

各种机械设备都需要用润滑材料来防止机械磨损和节省动力消耗。随着生产技术的发展，近代的许多机械设备需要在高速、高温、高压或低温、低压下运转，因此，对润滑材料的性能和质量要求也日益提高。量大、面广的各种润滑油、脂，都是从石油中提取的，这是因为从石油中提取润滑油比较经济，所得的润滑油性能较好，品种较多，能满足多种机械润滑的需要。

### 3. 石油是化学工业的重要原料

以石油为原料可以获得三烯（乙烯、丙烯、丁烯）、三苯（苯、甲苯、二甲苯）、一炔（乙炔）等基础有机原料，进而制取合成纤维、合成橡胶、合成塑料、化学肥料、炸药、农药、医药、染料等重要产品。石油在化工领域中的重要地位日益显著，今后将会有更广阔的前程。

## 二、我国石油工业发展的概况

我国是世界上最早发现和利用石油的国家之一。远在1800年以前，我国就有关于石油的文字记载。东汉著名历史学家班固的“汉书”中记载“上郡高奴县有洧水，肥可燃”。1600多年前的“后汉书”上记载了酒泉发现了石油。到了唐朝，人们把石油叫作“石脂水”。当时，不但记载了石油在地表产生的情况，还描写了人们怎样利用石油于照明、涂革囊，做车辆的润滑油等。在公元十一世纪北宋时代，我国已有了石油的初期加工产品了。在800年前宋朝沈括的“梦溪笔谈”中记载石油燃烧时所得的炭黑作墨用于书写，第一次使用了“石油”一词。在公元十六世纪，明朝著名医药学家李时珍在“本草纲目拾遗”中记载了石油在医疗上的用途。就钻井技术讲，远在2200年前，我国劳动人民就在四川钻凿深井，从中采取卤水。1600多年前，就从深井中发现了天然气，并加以利用。明朝正德末年（公元1521年），人们用竹子顿钻从井下1000多米深采出了石油，这比美国1859年钻的第一口油井早300多年，并深几十倍。在公元1637年宋应星著的“天工开物”中不但留下了文字记载，并留下了图画。

虽然我国劳动人民发现和利用石油很早，但由于长期的封建社会的统治，特别是近百年来帝国主义的侵略和官僚资本主义的黑暗统治下，我国的石油工业和其他工业一样，处在奄奄一息的状态中。从1907年在陕西延长开第一口现代化油井开始，到1949年的42年中，原油年产量最高不超过12万吨，帝国主义国家为了掠夺的需要，破坏我国的石油资源，“洋油”充满于市，捏造了“中国贫油”的谬论，企图扼杀我国的石油工业发展。

解放后，在中国共产党和毛主席的领导下，我国石油工业得到了迅速的恢复和发展。1952年石油年产量已达430kt，相当于解放前历史最高产量的137%，1958年以后，加速了玉门、克拉玛依等油田的开发和建设，特别是60年代，高速度、高质量建成了举世闻名的大庆油田，1963年，我国石油产品已经能够自给。70年代又陆续开发了胜利、大港、华北中原等油田，炼油厂的加工能力不断提高，1990年全国原油加工能力已达144Mt，占世界第4位，生产产品不断增加，而且逐步走上了石油化工综合发展的道路。

在石油炼制工艺方面，60年代突破了帝国主义的技术封锁，在兰州建成了第一座现代化燃料——润滑油型炼油厂，并较快地掌握了流化催化裂化、铂重整、延迟焦化等先进技术。自70年代起，分子筛提升管催化裂化和多金属催化重整已经在工业装置上运转成功；加氢精制、加氢裂化技术的发展也很迅速，我国自己发展的水蒸气脱附分子筛脱蜡、喷雾蜡脱油和塔式氧化沥青、连续重整等新工艺、新技术不断发展。炼油厂的机械化和自动化水平、计算机应用技术也有了进一步提高。随着石油加工的催化剂和添加剂研究和制备的进展，石油产品品种更加齐全，质量不断提高。

近年来，我国石油化工发展很快，根据国民经济新形势的发展，国家把石油化工放在非常重要的地位，今后以乙烯为代表的石油化工、提高原油加工深度、开发以重质油为原料的石油化工工艺、提高优质中间馏分油、充分利用炼厂气、提高石化产品质量等方面将得到进一步发展。

我国石油工业的发展已具有一定水平，但我国还是一个发展中的国家，摆在我们石油工

作者面前的任务是很繁重的，我们必须在实践中不断前进，为发展我国的石化工业而奋斗。

### 三、本课程学习内容和方法

石油炼制工艺学是一门研究石油加工的学科。本课程将论述石油加工方法的原理、工艺生产过程及主要设备、简单工艺计算。

本书共有五篇组成：

第一篇为石油及其产品的性质。主要介绍石油及其产品的化学组成、物理性质、石油产品的分类和使用要求、原油的分类和评价。

第二篇为石油的蒸馏。主要介绍蒸馏的原理及其生产过程、操作分析。

第三篇为燃料油的生产。主要介绍催化裂化、催化重整、气体分馏、烷基化、延迟焦化、加氢裂化的生产方法基本原理、生产过程及其操作分析。

第四篇为润滑油的生产。主要介绍润滑油的分类、组成与使用性能的关系，润滑油原料的溶剂精制和脱蜡、丙烷脱沥青的原理、生产过程及其操作分析。

第五篇为加氢精制的原理、催化剂、工艺流程以及主要设备。

石油炼制工艺是一门应用科学，实践性较强，变动发展较快，因此在学习中必须注意理论联系实际，既要重视实践经验的总结，也要重视应用所学的理论作指导，善于从生产现象、操作数据的分析出发，引出规律性结论。

# 目 录

## 绪论

### 第一篇 石油及其产品的性质和要求

|                         |                       |
|-------------------------|-----------------------|
| 第一章 石油的一般性质和化学组成..... 1 | 第九节 油品的其它物理性质.....41  |
| 第一节 石油的一般性质..... 1      | 第三章 石油产品的分类及燃料的使用要    |
| 第二节 石油的分馏和馏分..... 2     | 求.....44              |
| 第三节 石油的元素组成..... 2      | 第一节 石油产品的分类.....44    |
| 第四节 石油的烃类组成..... 3      | 第二节 汽油.....45         |
| 第五节 石油的非烃化合物..... 5     | 第三节 喷气燃料（航空煤油）.....52 |
| 第二章 石油及油品的物理性质..... 9   | 第四节 柴油.....55         |
| 第一节 蒸气压..... 9          | 第五节 重质燃料油.....58      |
| 第二节 馏程（沸程）.....11       | 第六节 其它石油产品.....59     |
| 第三节 平均沸点.....13         | *原油的分类及评价 .....63     |
| 第四节 密度和相对密度.....16      | 第一节 原油的分类.....63      |
| 第五节 特性因数.....22         | 第二节 原油的评价.....65      |
| 第六节 平均分子量.....24        | 第三节 原油的加工方案.....71    |
| 第七节 粘度.....28           | 习题及思考题.....76         |
| 第八节 热性质.....38          |                       |

### 第二篇 石油的蒸馏

|                          |                            |
|--------------------------|----------------------------|
| *石油蒸馏的基本知识 .....81       | 第四节 精馏塔的物质平衡及热平衡..... 110  |
| 第一节 饱和蒸气压与沸点、泡点、露        | 第五节 回流的作用及方法..... 112      |
| 点.....81                 | 第六节 精馏塔内汽液相负荷分布规律..... 116 |
| 第二节 道尔顿定律和拉乌尔定律.....83   | 第七节 水蒸气蒸馏及减压蒸馏..... 117    |
| 第三节 汽液相平衡.....86         | 第八节 分馏精确度..... 122         |
| 第四节 相平衡方程的推广和应用.....89   | 第二章 常减压蒸馏装置..... 123       |
| 第五节 汽液平衡相图.....91        | 第一节 原油的预处理..... 123        |
| 第六节 混合物的汽化和冷凝.....92     | 第二节 常减压蒸馏装置的工艺流程..... 125  |
| 第七节 复杂系统的相平衡.....96      | 第三节 常减压蒸馏的换热方案..... 129    |
| 第一章 石油的蒸馏..... 102       | 第四节 常减压蒸馏设备的腐蚀与防腐..... 131 |
| 第一节 蒸馏的方式和精馏原理..... 102  | 第五节 常减压蒸馏的操作..... 134      |
| 第二节 精馏塔的构成及工艺形式..... 106 | 习题及思考题..... 139            |
| 第三节 石油精馏塔的工艺特点..... 108  |                            |

### 第三篇 燃料油的生产

|                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| 第一章 催化裂化..... 143         | 第三节 催化裂化催化剂..... 153    |
| 第一节 概述..... 143           | 第四节 催化裂化的化学反应..... 159  |
| 第二节 固体流态化和密相输送原理..... 146 | 第五节 催化裂化的原料和产品..... 165 |



|     |                        |     |
|-----|------------------------|-----|
| 第六节 | 催化裂化的工艺流程              | 170 |
| 第七节 | 催化裂化装置的主要设备            | 177 |
| 第八节 | 催化裂化反应和再生的影响因素         | 186 |
| 第九节 | 催化裂化新工艺简介              | 200 |
| 第二章 | 催化重整                   | 203 |
| 第一节 | 概述                     | 203 |
| 第二节 | 催化重整的催化剂               | 204 |
| 第三节 | 催化重整的化学反应              | 213 |
| 第四节 | 催化重整的原料及预处理            | 216 |
| 第五节 | 催化重整装置(反应部分)工艺流程及主要设备  | 223 |
| 第六节 | 催化重整反应系统的操作因素分析及催化剂的再生 | 226 |
| 第七节 | 芳烃抽提过程                 | 229 |
| 第八节 | 芳烃精馏过程                 | 233 |
| 第三章 | 气体分馏                   | 238 |
| 第四章 | 烷基化                    | 243 |
| 第一节 | 概述                     | 243 |

|        |                |     |
|--------|----------------|-----|
| 第二节    | 烷基化的化学反应       | 243 |
| 第三节    | 烷基化的原料和产品      | 244 |
| 第四节    | 烷基化的工艺流程及操作条件  | 246 |
| 第五节    | 烷基化的主要设备       | 250 |
| 第五章    | 延迟焦化           | 254 |
| 第一节    | 概述             | 254 |
| 第二节    | 焦化的化学反应        | 254 |
| 第三节    | 延迟焦化的原料及产品     | 257 |
| 第四节    | 延迟焦化的工艺流程      | 259 |
| 第五节    | 延迟焦化的特殊设备      | 261 |
| 第六章    | 加氢裂化           | 264 |
| 第一节    | 概述             | 264 |
| 第二节    | 加氢裂化的化学反应      | 264 |
| 第三节    | 加氢裂化的催化剂       | 266 |
| 第四节    | 加氢裂化的工艺流程和操作条件 | 268 |
| 第五节    | 加氢裂化反应器        | 272 |
| 习题及思考题 |                | 275 |

#### 第四篇 润滑油的生产工艺

|     |                         |     |
|-----|-------------------------|-----|
| 第一章 | 润滑油概述                   | 278 |
| 第一节 | 摩擦与润滑                   | 278 |
| 第二节 | 润滑油的作用                  | 280 |
| 第三节 | 润滑油的分组、命名和代号            | 281 |
| 第四节 | 润滑油的使用要求                | 285 |
| 第五节 | 润滑油的主要使用性能与化学组成的关系      | 289 |
| 第六节 | 润滑油的生产过程                | 294 |
| 第二章 | 润滑油的选择性溶剂精制             | 297 |
| 第一节 | 润滑油的选择性溶剂精制原理           | 297 |
| 第二节 | 润滑油的选择性溶剂精制对溶剂的要求和溶剂的性质 | 298 |
| 第三节 | 润滑油选择性溶剂精制过程的条件和影响因素    | 302 |
| 第四节 | 溶剂的回收原理及过程              | 311 |
| 第五节 | 糠醛精制工艺流程                | 314 |
| 第六节 | 糠醛精制装置抽提塔的操作            | 317 |

|        |                |     |
|--------|----------------|-----|
| 第七节    | 酚精制工艺流程        | 320 |
| 第八节    | 酚精制装置抽提塔的操作    | 323 |
| 第三章    | 润滑油脱蜡          | 324 |
| 第一节    | 概述             | 324 |
| 第二节    | 脱蜡原理           | 325 |
| 第三节    | 酮苯溶剂的性质及要求     | 326 |
| 第四节    | 酮苯脱蜡工艺流程       | 329 |
| 第五节    | 酮苯脱蜡装置中主要设备    | 337 |
| 第六节    | 酮苯脱蜡的影响因素及操作原理 | 339 |
| 第四章    | 润滑油的丙烷脱沥青      | 349 |
| 第一节    | 丙烷脱沥青的基本原理     | 349 |
| 第二节    | 丙烷脱沥青的工艺流程     | 349 |
| 第三节    | 丙烷脱沥青的影响因素     | 352 |
| 第四节    | 丙烷脱沥青的主要设备     | 355 |
| 习题及思考题 |                | 357 |

#### 第五篇 加氢精制

|     |           |     |
|-----|-----------|-----|
| 第一节 | 概述        | 359 |
| 第二节 | 加氢精制的化学反应 | 360 |
| 第三节 | 加氢精制的催化剂  | 362 |
| 第四节 | 加氢精制的工艺流程 | 366 |

|        |                |     |
|--------|----------------|-----|
| 第五节    | 加氢精制的工艺条件和影响因素 | 369 |
| 习题及思考题 |                | 374 |
| 主要参考书目 |                | 374 |

# 第一篇 石油及其产品的性质和要求

研究石油及其产品的性质和要求,对于原油的加工、产品的使用以及石油的综合利用等都具有重要的意义。

## 第一章 石油的一般性质和化学组成

### 第一节 石油的一般性质

石油是碳氢化合物的复杂混合物,外观是一种流动或半流动的粘稠液体。石油按其产地不同,性质也有不同程度的差异。

从颜色上看,天然石油绝大多数都是黑色的,但也有暗黑、暗绿、暗褐的,而且有些石油是呈赤褐、浅黄乃至无色的。如我国四川盆地开采出来的原油是黄绿色的,玉门原油是黑褐色的,大庆原油则是黑色的。石油之所以具有不同的颜色,是因为它们所含的胶质和沥青质的数量不同。胶质和沥青质含量越多,石油颜色就越深。我国的石油一般含沥青质不多,但含胶质却不算少。

绝大多数石油的相对密度介于0.8~0.98之间,但也有例外,如伊朗某石油相对密度高达1.06,美国加利福尼亚州石油相对密度却低到0.707。石油的相对密度取决于石油中含有重质馏分、胶质、沥青质的多少,重质馏分、胶质和沥青质多,则石油的相对密度就大,反之相对密度就小。

由于石油里面含有不同数量的硫化物,因此石油都有不同程度的气味。

在常温下,大多数石油是可以流动的液体,但也有的是固体或半固体。石油的流动性主要取决于石油中含蜡量的多少。含蜡量少的,常温下呈液体状态,能流动;含蜡量高的,常温下呈固体或半固体。我国石油一般含蜡量比较高,有的高达30%。

表 I-1-1 为我国几种原油的主要物理性质。

表 I-1-1 我国几种原油的主要物理性质

| 原油性质                         | 大庆混合原油    | 胜利混合原油 | 大港混合原油 | 任丘混合原油 | 克拉玛依混合原油 | 孤岛混合原油 |
|------------------------------|-----------|--------|--------|--------|----------|--------|
| 相对密度 $d_{20}^{20}$           | 0.8601    | 0.9005 | 0.8826 | 0.8837 | 0.8718   | 0.9492 |
| 粘度(50°C), mm <sup>2</sup> /s | 23.85     | 83.36  | 17.37  | 57.1   | 28.0     | 243.5  |
| 凝点, °C                       | 31        | 28     | 28     | 36     | -23.5    | -4     |
| 含蜡量(吸附法), %                  | 25.76     | 14.6   | 15.39  | 22.8   | 5.12     | 12.74  |
| 胶质(硅胶法), %                   | 17.96     | 23.2   | 13.14  | 23.2   |          | 34.64  |
| 沥青质, %                       | 0.12      | 5.1    | 13.14  | 2.5    | 0.56     | 5.79   |
| 残炭, %                        | 2.99      | 6.4    | 3.2    | 6.7    |          | 7.81   |
| 含盐, mg, NaCl/L               | 12.6      | 60     | 186.5  | 4.3    |          | 19.92  |
| 含硫, %                        | 0.07~0.11 | 0.80   | 0.12   | 0.31   | 0.13     | 1.868  |
| 含氮, %                        | 0.13      | 0.41   | 0.23   | 0.38   |          | 1.366  |
| 水分, %                        | 0.83      | 1.0    | 0.23   | 无      | 0.07     | 1.2    |
| 酸值, mg, KOH/g                |           |        |        |        | 0.39     | 1.7    |
| 灰分, %                        | 0.0027    |        | 0.018  | 0.0097 |          |        |

## 第二节 石油的分馏和馏分

在研究石油的化学组成之前首先讨论石油的分馏和馏分。

石油是一个多组分的复杂混合物，各个组分有其各自不同的沸点。按照各组分沸点的差别，使混合物得以分离的方法称为分馏。通常炼油厂没有必要把石油分成单个组分，而是按需要将石油分成几个部分。按一定的沸点范围分得的油品称为馏分。例如分成  $<200^{\circ}\text{C}$  的馏分、 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$  的馏分等等。应该强调的是：即使温度范围很小的馏分，它还是一个混合物，只不过包含的组分数目比原油少而已。

对常用石油馏分常冠以汽油、煤油、柴油、润滑油等名称。但馏分并不就是石油产品，还必须将馏分进一步加工以满足油品规格的要求。同一沸点范围的馏分也可因目的不同而加工成不同产品。例如航空煤油 ( $150\sim 280^{\circ}\text{C}$ )、灯用煤油 ( $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ )、轻柴油 ( $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ ) 都含有 ( $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ ) 的馏分。减压塔馏出的馏分既可加工成润滑油产品，也可作为催化裂化原料油。在本书中称： $<200^{\circ}\text{C}$  为汽油馏分或低沸馏分， $200\sim 350^{\circ}\text{C}$  为煤柴油馏分或中间馏分， $350\sim 500^{\circ}\text{C}$  为润滑油馏分或高沸馏分。

从原油直接分馏得到的馏分称为直馏馏分，其产品称为直馏产品。

## 第三节 石油的元素组成

组成石油的主要元素是碳和氢，它们占元素总量的96~99%，其中碳含量占83~87%，氢含量占11~14%。

此外，石油中还含有硫、氮、氧等元素，它们在石油中的总含量一般在1~4%，但也有个别石油中含量较高。如墨西哥石油仅硫元素含量就可高达3.5~5.3%。大多数石油含氮量甚少，约千分之几到万分之几，但也有个别石油，如阿尔及利亚及美国加利福尼亚州石油含氮量达1.4~2.2%。

除上述五种元素外，在石油中还发现微量的金属元素和非金属元素。

在金属元素中，最重要的是钒(V)、镍(Ni)、铁(Fe)、铜(Cu)、铅(Pb)，此外有钙(Ca)、钛(Ti)、镁(Mg)、钠(Na)、钴(Co)、锌(Zn)等。

在非金属元素中，主要有氯(Cl)、硅(Si)、磷(P)、砷(As)等，它们的含量都很少。石油中的硫、氮、氧及金属和非金属的含量虽然很少，但对石油的加工过程影响很大。不同石油的元素组成见表 I-1-2。

表 I-1-2 石油的元素组成

|         | C     | H     | S    | N    | O    |
|---------|-------|-------|------|------|------|
| 大庆混合原油  | 85.74 | 13.31 | 0.11 | 0.15 |      |
| 大港混合原油  | 85.67 | 13.4  | 0.12 | 0.23 |      |
| 胜利原油    | 86.26 | 12.20 | 0.80 | 0.41 |      |
| 克拉玛依原油  | 86.1  | 13.3  | 0.04 | 0.25 | 0.28 |
| 孤岛原油    | 84.24 | 11.74 | 2.20 | 0.47 |      |
| 杜依玛兹    | 83.9  | 12.3  | 2.67 | 0.33 | 0.74 |
| 墨西哥     | 84.2  | 11.4  | 3.6  |      | 0.60 |
| 美国宾夕法尼亚 | 84.9  | 13.7  | 0.5  |      | 0.9  |
| 伊朗      | 85.4  | 12.8  | 1.06 |      | 0.74 |

上述各种元素并非以单质出现，而是以不同形式与碳和氢元素相互结合形成化合物存在于石油中。

## 第四节 石油的烃类组成

从元素组成可以看出，石油是复杂的有机化合物的混合物，它包括由碳、氢两种元素组成的烃类和碳、氢两种元素与其它元素组成的非烃类。这些烃类和非烃类的结构和含量决定了石油及其产品的性质。

石油中的主要成分是烃类，在天然石油中主要含有烷烃、环烷烃和芳香烃，一般不含有烯烃。在不同的石油中，各族烃类含量相差较大，在同一种石油中，各族烃类在各个馏分中的分布也有很大的差异。下面我们着重分析各族烃在石油中的分布情况。

### 一、石油中的烷烃

烷烃是组成石油的主要成分之一，随着分子量的增加，烷烃分别以气、液、固三态存在于石油中。

#### 1. 气态烷烃

在常温下，从甲烷到丁烷是气态，它是天然气和炼厂气的主要成分。

天然气因组成不同可分干气（贫气）及湿气（富气）。在干气中，含有大量的甲烷和少量的乙烷、丙烷等气体，而在湿气中，除含有较多的甲烷、乙烷以外，还含有少量易挥发的液态烃如戊烷、己烷直至辛烷的蒸气，还可能有极少量的芳香烃及环烷烃。

干气和湿气之间并无严格的界限，通常以天然气中丁烷以上的液态烃（称气体汽油）含量来区分。若在每立方米天然气中含有低于100g气体汽油时称为贫气，而在富气中，一般含有100g以上的气体汽油，有些甚至高达700~800g。

我国某些天然气的组成见表 I-1-3。

表 I-1-3 我国某些天然气的组成% (体)

| 地 区   | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |
|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| 四川    |                 |                               |                               |                                |                |                 |                  |
| 隆昌23井 | 95.5            | 0.8                           | 0.2                           | —                              | 0.8            | 0.9             | —                |
| 巴县23井 | 97.9            | 0.3                           | —                             | —                              | 1.1            | 0.2             | —                |
| 自流井   | 87.8            |                               | ← 7.15 →                      |                                | 2.3            | 0.6             | 0.5              |
| 柴达木   |                 |                               |                               |                                |                |                 |                  |
| 盐 湖   | 95.5            | 0.2                           | 0.3                           | —                              | 3.5            | —               | —                |
| 油砂山   | 70.1            | 9.2                           | 5.8                           | 4.2                            | 9.0            | —               | —                |
| 玉 门   | 82.7            | 8.5                           | 2.7                           | 1.0                            | 4.7            | —               | —                |
| 延 长   | 82.4            | 5.2                           | 4.0                           | 2.6                            | 3.3            | —               | —                |
| 上海江湾  | 84.6            | —                             | —                             | —                              | 10.8           | 2.8             | —                |

至于炼厂气的组成，因加工条件不同，不但含有烷烃，还含有烯烃、氢气等气体。

#### 2. 液态烷烃

在常温下，C<sub>5</sub>~C<sub>15</sub>的烷烃为液态，主要存在于汽油和煤油中，其沸点随着分子量的增加而上升(见表 I-1-4)。在蒸馏石油时，C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>的烷烃多进入汽油馏分(200℃以下)的组成

中，而 $C_{11}\sim C_{15}$ 的烷烃则进入煤油馏分（200~300℃）的组成中。

表 I-1-4 烷烃分子量与沸点的关系

| 烃类             | 沸点(℃) | 烃类             | 沸点(℃) |
|----------------|-------|----------------|-------|
| $C_5H_{12}$    | 36.1  | $C_{11}H_{24}$ | 195.8 |
| $C_6H_{14}$    | 68.8  | $C_{12}H_{26}$ | 216.3 |
| $C_7H_{16}$    | 98.4  | $C_{13}H_{28}$ | 235.5 |
| $C_8H_{18}$    | 125.7 | $C_{14}H_{30}$ | 253.6 |
| $C_9H_{20}$    | 150.8 | $C_{15}H_{32}$ | 270.6 |
| $C_{10}H_{22}$ | 174.1 |                |       |

### 3. 固态烷烃

在常温下， $C_{16}$ 以上的烷烃为固态，一般多以溶解状态存在于石油中，当温度降低时，就有结晶析出，工业上称这种固体烃类为蜡。通常在300℃以上的馏分中，即从柴油馏分开始才含有蜡。含蜡量的多少，对油品的凝点的高低有很大影响。我国几种原油的含蜡量见表 I-1-5。

表 I-1-5 我国几种原油的含蜡量

|       | 大庆   | 胜利   | 克拉玛依 | 玉门  |       | 大庆      | 胜利    | 克拉玛依 | 玉门   |
|-------|------|------|------|-----|-------|---------|-------|------|------|
| 凝点,℃  | 23   | 30   | -50  | 8   | 蜡熔点,℃ | 51~52.4 | 52~54 | 50   | 47.5 |
| 含蜡量,% | 17.9 | 17.1 | 2.04 | 8.3 |       |         |       |      |      |

蜡按其结晶形状不同，可分为两种，一种是结晶较大，呈板状结晶的称为石蜡，另一种是呈细微结晶的微晶形蜡称为地蜡。

石蜡主要分布在柴油和轻质润滑油馏分中，分子量一般为300~500，分子中碳原子数为20~35，熔点在30~70℃。石蜡的主要成分是正构烷烃，也含有少量的异构烷、环烷及少量的芳香烃。

地蜡主要分布在重质润滑油馏分、重油和渣油中，分子量一般为500~700，分子中碳原子数为35~55，熔点60~90℃。地蜡的组成较为复杂，各类烃都有，但以环状烃为主体，正、异构烷烃的含量都不高。

我国大庆原油含蜡量高，蜡的质量好，是生产石蜡的优良原料。

## 二、石油中的环烷烃

环烷烃是石油的主要组分之一，也是润滑油组成的主要组分。

在石油中所含的环烷烃主要是环戊烷和环己烷及其衍生物。

环烷烃在石油各馏分中的含量是不同的，它们的相对含量随馏分沸点的升高而增加，但在更重的石油馏分中，因芳香烃的增加，环烷烃则逐渐减少。一般来说，汽油馏分中的环烷烃主要是单环环烷烃（重汽油馏分中有少量双环环烷烃）；在煤油，柴油馏分中除含有单环环烷烃外（它较汽油馏分中的单环环烷烃具有更长的侧链或更多的侧链数目），还出现了双环及三环环烷烃（在煤油、柴油重组分中已出现多于三环的环烷烃）；而在高沸点馏分中则包括了单、双、三环及多于三环的环烷烃。

环烷烃含量对油品粘度影响较大，一般含环烷烃多，油品粘度就大，它是润滑油组成的

主要组分，其中少环长侧链的环烷烃是润滑油的理想组分。

### 三、石油中的芳香烃

芳香烃也是石油的主要组分之一。在轻汽油( $<120^{\circ}\text{C}$ )中含量较少，而在较高沸点( $120\sim 300^{\circ}\text{C}$ )馏分中含量较多，一般在汽油馏分中主要含有单环芳烃；煤油，柴油及润滑油馏分中不但含有单环芳烃，还含有双环及三环芳烃；三环及多环芳烃主要存在于高沸馏分及残油中。多环芳烃具有荧光，这是石油能发生荧光的原因。

芳香烃的抗爆性很高，是汽油的良好组分，常用做提高汽油质量的掺合剂；灯用煤油中含芳烃多，点燃时会冒黑烟和使灯芯易结焦，是有害组分；润滑油馏分中含有多环短侧链的芳香烃，它将使润滑油的粘温特性变坏，高温时易氧化而生胶，因此，润滑油精制时要设法除去。

芳香烃用途很广泛，可做为炸药、染料、医药、合成橡胶等，是重要的化工原料之一。

## 第五节 石油的非烃化合物

石油中含有相当数量的非烃化合物，尤其在石油重馏分中的含量更高。非烃化合物的存在，对石油的加工及产品的使用性能具有很大的影响。在石油加工过程中，绝大多数精制过程都是为了解决非烃化合物的问题。为了能正确地解决石油加工和产品使用中的一些问题，就必须学习研究石油中非烃化合物及其化学组成。

石油中的非烃化合物主要有含硫、含氧、含氮化合物以及胶质，沥青质。

### 一、含硫化合物

硫是石油中常见的元素之一，不同的石油含硫量相差很大，可从万分之几到百分之几。如我国克拉玛依石油含硫量只有0.04%，而委内瑞拉原油含硫量却高达5.48%。由于硫对石油加工影响极大，所以含硫量常作为评价石油的一项重要指标。

通常将含硫量大于2%的石油称为高硫石油，低于0.5%的称为低硫石油，介于0.5~2%之间的称为含硫石油。我国石油大多属于低硫石油。

硫在石油中的分布一般是随着石油馏分沸点范围的升高而增加，大部分硫均集中在残油中。

硫在石油中大部分以有机含硫化合物形式存在，极小部分以元素硫存在；含硫化合物按性质可分为三大类：

#### 1. 酸性含硫化合物

主要为硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )和硫醇( $\text{RSH}$ )。

石油中硫化氢和硫醇含量都不大，它们大多是石油加工过程中其它含硫化合物的分解产物。硫化氢和硫醇大多数存在于低沸点馏分中，已经从石油的汽油馏分中，分离出10多种硫醇，但在高沸馏分中尚未发现它们。

硫醇具有极强烈的特殊臭味，空气中含硫醇浓度为 $2.2 \times 10^{-12}\text{g}/\text{m}^3$ 时就可闻到。硫醇能与烯烃缩合生成胶质，对汽油安定性有影响。在高温时，硫醇能分解成硫化氢。硫醇和硫化氢对金属都有腐蚀作用，特别是硫化氢对金属的腐蚀作用更显著，在油品精制时，这类化合物必须除掉。

## 2. 中性含硫化合物

主要有硫醚 (RSR') 和二硫化物 (RSSR')。

硫醚是石油中含量较多的硫化物之一。硫醚在石油中的分布是随着馏分沸点的上升而增加,大量集中在煤油、柴油馏分中。硫醚是中性液体,热稳定性高,与金属不发生化学反应。

二硫化物在石油馏分中含量较少,而且较多集中于高沸馏分。二硫化物也不与金属发生化学反应,但它的热稳定性较差,受热后可分解成硫醚、硫醇或硫化氢。

## 3. 热稳定性较高的含硫化合物

主要有噻吩()和四氢噻吩()。

噻吩具有芳香气味,在物理性质和化学性质上接近于苯及其同系物。噻吩对热极为稳定,易溶于硫酸中,利用此性质可将噻吩除去。

噻吩主要分布在石油的中间馏分中。

含硫化合物对石油加工及产品质量的影响是多方面的,总的有以下几方面:

(1) 严重腐蚀设备:在石油炼制时,含硫化合物对一般的钢材腐蚀严重,尤其是在炼油装置的高温重油部位(常压塔底、减压塔底、焦化塔底等),及低温轻油部位(初馏塔顶、常压塔顶等),腐蚀更为严重。

在石油产品的使用中,各种含硫燃料燃烧后生成 $\text{SO}_2$ 和 $\text{SO}_3$ ,遇水生成 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,对机器零件造成强烈的腐蚀。

(2) 在加工过程中生成的 $\text{H}_2\text{S}$ 及低分子硫醇等有毒气体造成有碍人体健康的空气污染。

(3) 汽油中有含硫化合物,会降低汽油的感铅性及安定性,使燃料性质变坏。

(4) 在气体和各种石油馏分的催化加工时,会造成催化剂中毒。

因此,在油品精制过程中,必须把硫化物除去

## 二、含氧化合物

石油中的含氧量一般都很少,大约在千分之几的范围内,但也有个别石油含量较高,达2~3%。石油中的氧大部分集中在胶质、沥青质中,这里讨论的是胶质、沥青质以外的含氧化合物。

石油中的含氧化合物可分为酸性氧化物和中性氧化物两类。酸性氧化物中有环烷酸、脂肪酸以及酚类,总称石油酸。中性氧化物有醛、酮、醚等,在石油中的含量极少。

在石油的酸性氧化物中,环烷酸最重要,约占石油酸性氧化物的90%左右,但它在石油中的含量一般多在1%以下。环烷酸在石油馏分中的分布规律较特殊:在中间馏分(沸点范围约为250~350℃左右)中含量最高,而在低沸馏分及高沸重馏分中环烷酸含量都比较低,大致从煤油馏分开始,随馏分沸点升高其含量逐渐增加,到轻质润滑油及中质润滑油馏分其含量达到最高点,以后又逐渐下降。

在石油的酸性氧化物中,除了环烷酸外,还有酚类,如苯酚、甲酚、二甲酚、萘酚等。酚类在石油直馏产品中的含量较少。

酸性含氧化合物都具有强烈的腐蚀性,能腐蚀设备。中性含氧化合物也会进一步氧化,最后生成胶质,会影响油品使用性能,因此,在精制过程中必须除去含氧化合物。

### 三、含氮化合物

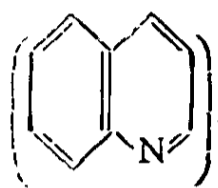
石油中含氮量很少，一般在万分之几到千分之几。我国大多数原油含氮量均低于0.5%，如大庆原油含氮量仅0.13%

石油中的含氮量一般是随馏分沸点升高而增加，因此，氮化物大部分以胶质，沥青质形式存在于渣油中。

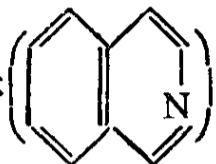
石油中的氮化物可分为碱性和中性两类。碱性氮化物有吡啶



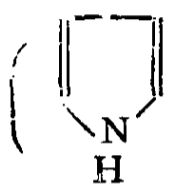
喹啉



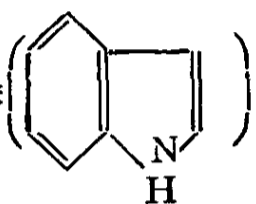
、异喹啉



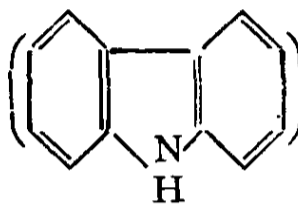
、胺 (R-NH<sub>2</sub>) 及它们的同系物。中性氮化物有：吡咯



、吡咯



、咪唑



及它们的同系物。

碱性氮化物约占20~40%，其余60~80%为中性氮化物。

氮化物在石油中含量虽少，但对石油加工及产品使用都有一定的影响。氮化物能使催化剂中毒，在油品贮存中，会因氮化物与空气接触氧化生胶而使油品颜色变深，气味变臭，并降低油品安定性，影响油品的正常使用。

因此，在油品精制过程中，也必须把含氮化合物除去。

### 四、胶质、沥青质

在石油的非烃化合物中，胶质、沥青质是很大一类物质。它们在石油中含量相当可观，我国各主要原油中，含有约百分之十几至四十几的胶质和沥青质。见表 I-1-6。

表 I-1-6 我国部分原油胶质、沥青质含量

| 原油产地 | 沥青质, % | 硅胶胶质, % | 原油产地 | 沥青质, % | 硅胶胶质, % |
|------|--------|---------|------|--------|---------|
| 大庆   | 0.98   | 15.9    | 玉门   | 1.4    | 12.3    |
| 胜利   | 5.1    | 23.2    | 克拉玛依 | 0.63   | 13.2    |
| 大港   | 合计     | 13.14   | 孤岛   | 8.5    | 33.5    |

胶质、沥青质是石油中结构最复杂、分子量最大的物质，在其组成中，除含碳、氢外，还含有硫、氮、氧等元素。

#### 1. 胶质

胶质是一种很粘稠的液体或半固体状态的胶状物，其颜色为黄色至暗褐色。它的平均分子量约为600~800，最高可达1000左右，相对密度在1.0~1.07之间。胶质具有很强的着色能力，0.005% (重) 的胶质就能使无色汽油变为草黄色，所以油品的颜色主要是由于胶质的存在而引起的。

胶质能溶于石油醚、苯、乙醚中，也溶于石油馏分。胶质在石油中的分布是从煤油馏分



开始,随馏分沸点的上升,其含量不断增多,在渣油中的含量最大。

胶质很易被吸附剂吸附,因此,油品用石油醚稀释后,再用硅胶吸附,就可得出油品中的胶质的含量,这些胶质称为硅胶胶质。

胶质受热氧化时,可以转变为沥青质,进而生成不溶于油的油焦质。

## 2. 沥青质

沥青质是一种黑色的、无定形脆性的固体,相对密度大于1。它的分子量很高,大约为1300或更高些。沥青质能溶于苯、二硫化碳、四氯化碳中,但不溶于石油醚,而石油的其他组分都能溶于石油醚中,因此,当在石油中加入适量的石油醚后,沥青质就可以沉淀出来。

沥青质没有挥发性,石油中的沥青质全部集中在渣油中,但它是胶体状态分散在石油中,而不是象胶质一样与石油形成真溶液。

沥青质在300℃以上温度时,就会分解成焦炭状物质和气体。

胶质、沥青质一般都能与硫酸起作用,作用后的产物能够溶于硫酸中,一般把在一定条件下和硫酸起作用的物质在石油中所占体积的比例称为硫酸胶质。硫酸胶质实际上包括胶质、沥青质及能和硫酸反应或溶解在硫酸中的物质,所以同一油品,硫酸胶质的数量大于硅胶胶质。

胶质、沥青质对油品性质影响很大,灯用煤油含有胶质,会影响灯芯吸油量并使灯芯结焦,因此灯用煤油要求精制至无色,润滑油含有胶质,会使粘度指数降低,在自动氧化过程中生成积炭,造成机器零件磨损和细小输油管路堵塞,裂化原料中含有胶质、沥青质容易在裂化过程中生焦。

因此,石油馏分中的胶质、沥青质在精制过程中必须除去。