

林世雄 主编

石油炼制工程

上册
(第二版)

石油炼制工程
石油学校
学校
教学
用书

石油工业

目录
分

北京)

2

5

087679

TE62

种次

005

高等学校教学用书

石油炼制工程

上册

(第二版)

林世雄 主编



200800712

石油工业出版社

(京)新登字082号

内 容 提 要

本书是在第一版的基础上，作了较大的增删与修改，大部分章节进行了重新编写。主要内容是从石油的性质和对石油产品的要求出发，阐述石油加工的方法、过程、设备及有关的理论。全书共分四篇，分上、下两册出版。上册包括：第一篇，石油及其产品的组成和性质；第二篇，炼厂蒸馏过程。下册包括：第三篇，燃料的生产；第四篇，润滑油。本书注意了对石油加工过程的有关技术基础理论的阐述，同时也注意到适当介绍第一性资料、经验总结以及科研和生产上的最新技术进展。

本书为高等学校教材，也可供炼油工程技术人员参考。

DP66/10

高等学校教学用书
石油炼制工程
上册
(第二版)
林世雄 主编

*

石油天然气总公司教材编译室编辑 (北京002信箱)

石油工业出版社出版
(北京安定门外安华里二区一号楼)
北京吴海印刷厂排版
北京市朝阳区北苑印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米16开本221/2印张1插页549千字印22,001—27,000

1988年6月北京第2版 1994年9月北京第3次印刷

ISBN 7-5021-0049-0/TE·49 (课)

定价：12.50元

第二版前言

《石油炼制工程》第一版出版至今已近八年了。在这八年中,国内外的炼油技术有了许多新的发展,同时,本书的许多读者也提出了一些宝贵的建议和要求。为了满足发展的需要,对本书第一版作了全面的修改,再版发行。

根据炼油工业技术和科学研究发展的情况以及近几年的教学经验,在第二版里,对本书的体系结构作了部分调整。但是为了更新内容,除了个别章节是作部分增删外,其余绝大部分篇章都是重新组织、编写。在编写第二版时,着重注意了内容的更新,例如对于重质油化学、石油物性的关联、重质油加工以及反应动力学模型研究等方面都有所加强。第二版的篇幅与第一版相比较有所缩减。

参加本书第一版编写工作的同志有:阚国和、林依、周佩正、梁文杰、林世雄、贾宽和、赵忠德、王廷芬、李奉孝、邓春森、李集田等,由林世雄主编,张怀祖主审。

参加第二版编写工作的同志有林世雄(主编及第二篇,第三篇第1、4至6章)、阚国和(第一篇第1章)、寿德清(第一篇第2、3、5章)、赵忠德(第三篇第2章)、李奉孝(第三篇第3章)、李集田(第四篇第1至4章,第一篇第4章)、陈明珠(第四篇第5至9章)。主审为张怀祖同志。

编者

一九八五年十二月

目 录

第一篇 石油及其产品的化学组成和性质	1
第一章 石油的化学组成	2
第一节 石油化学组成概说.....	2
第二节 石油直馏馏分的烃类组成.....	7
第三节 石油中的非烃化合物.....	30
第四节 石油中的微量元素.....	39
第五节 渣油以及渣油中的胶质、沥青质.....	41
第二章 石油及油品的物理性质	48
第一节 蒸汽压、沸程和平均沸点.....	48
第二节 密度、相对密度、特性因数和平均分子量.....	59
第三节 油品的粘度.....	70
第四节 石油馏分的临界性质以及压缩因数和偏心因数.....	81
第五节 油品的热性质.....	98
第六节 油品的表面张力.....	117
第七节 油品的其它物理性质.....	121
第三章 燃料的使用要求和规格	132
第一节 汽油.....	132
第二节 喷气燃料(航空煤油).....	145
第三节 柴油.....	156
第四节 煤油.....	166
第五节 燃料油.....	169
第六节 蜡、沥青和石油焦.....	173
第四章 润滑油的分类和规格	180
第一节 润滑油的分类.....	180
第二节 基础油.....	182
第三节 发动机润滑油.....	182
第四节 机械油.....	188
第五节 电器用油.....	188
第六节 齿轮油.....	190
第七节 液压油.....	194
第五章 原油评价与原油加工流程方案	196
第一节 原油的分类方法.....	198
第二节 原油的实沸点蒸馏曲线、性质曲线和产率曲线.....	201
第三节 大庆原油的特性及其加工流程.....	213
第四节 胜利原油评价及其加工流程.....	215

第二篇 石油蒸馏	221
绪论	221
第一章 石油及其馏分的汽-液平衡	225
第一节 基本概念回顾	225
第二节 石油及石油馏分的蒸馏曲线	232
第三节 石油及其馏分汽-液平衡的假多元系处理方法	252
第四节 油-水不互溶体系的汽-液平衡	264
第二章 石油精馏塔	270
第一节 常减压蒸馏流程	270
第二节 原油常压精馏塔的工艺特征	271
第三节 分馏精确度	274
第四节 石油精馏塔的汽、液相负荷分布规律	278
第五节 回流方式	284
第六节 操作条件的确定	288
第七节 石油精馏塔的工艺计算	293
第三章 减压蒸馏	305
第一节 减压精馏塔的工艺特征	305
第二节 减压蒸馏的抽真空系统	309
第三节 干式减压蒸馏	321
第四章 裂化产物分馏塔	326
第一节 催化裂化分馏塔	326
第二节 焦化分馏塔	330
第五章 原油蒸馏流程	333
第一节 流程方案的制定	333
第二节 汽化段数	334
第三节 常减压蒸馏的换热流程	336
第六章 原油预处理	346
第一节 原油脱盐脱水原理	347
第二节 原油脱盐脱水工艺与设备	349

下：原油工艺

第一篇 石油及其产品的化学 组成和性质

研究石油及其产品的化学组成和性质，对于原油加工、产品的使用以及石油的综合利用等都有非常重要的意义。

本篇共分四章，大都属于石油炼制（俗称炼油）的基础知识。学习本篇的主要目的是：了解石油及其产品的化学组成；了解油品物理性质的一般规律，初步掌握有关石油炼制和石油化工计算中一些重要图表的使用方法；了解汽油、煤油、柴油及润滑油的主要使用性能以及它们与产品组成之间的关系；了解原油的一般性质及其评价方法以及制定加工方案的依据。

第一章 石油的化学组成

第一节 石油化学组成概说

一、石油的外观性质和元素组成

天然石油通常是淡黄色到黑色的、流动或半流动的粘稠液体，相对密度一般都小于 1。世界各地所产的石油在性质上都有不同程度的差异。从颜色看，绝大多数石油都是黑色的，但也有暗黑、暗绿、暗褐色的，更有一些石油是呈赤褐、浅黄色。以相对密度论，绝大多数石油的相对密度介于 0.8~0.98 之间，但也有个别例外，如伊朗某地石油相对密度高达 1.016，美国加利福尼亚州某地石油相对密度低到 0.707。表 I-1-1 为我国一部分油田原油的相对密度、凝点、含蜡量及其它一些性质。由表中可以看出，我国一些主要油田原油的相对密度都在 0.86 以上。根据美国《油气杂志》1976 至 1978 年刊登的世界原油指南中 102 个原油相对密度数据，其中有 44 个原油相对密度 > 0.86，因此单从相对密度看，我国原油属较重原油，但还不是属于最重的原油。

表 I-1-1 我国部分油田原油的某些性质

产地		大庆原油	胜利原油	任丘原油	辽河原油
性质					
相对密度 d_4^{20}		0.8554	0.9005	0.8837	0.8662
运动粘度 50°C(厘斯)		20.19	83.36	57.1	9.05
凝点, °C		30	28	36	17
含蜡量, %	吸附法	26.2	14.6	22.8	/
	蒸馏法	/	/	/	13.5
沥青质, %		0	5.1	2.5	0.17
硅胶胶质, %		8.9 ^①	23.2	23.2	14.4
残炭(电炉法), %		2.9	6.4	6.7	3.59

①为氧化铝吸附色谱的分析数据。

由表 I-1-1 数据还可看出，我国上述油田原油的凝点以及蜡含量均较高，这也是我国主要油田原油的特点之一。

除了上述类型原油外，我国还有少量性质比较特殊的原油。其中有一类为轻质原油（见表 I-1-2）。这类原油相对密度 < 0.86，该原油特点是相对密度小，轻油收率高，渣油含量少，而且均属低硫原油。另一类是属于低凝点、高密度的原油（见表 I-1-3），其凝点最低可到 -54°C（例如，新疆克拉玛依 3 号低凝原油），相对密度最高可达 0.9495（例如，胜利油田的孤岛原油），因而这类原油是石油的低凝产品和高质量道路沥青的宝贵原料。

表 I-1-2 我国部分轻质原油某些性质

产地	新疆 4 号	鹤县河 2 号	西北 1 号	冷湖	华北 5 号
性质					
相对密度 d_4^{20}	0.773	0.831	0.846	0.830	0.853
凝点, °C	0	31	17	34	-50
含硫, %	0.06	0.22	0.08	0.23~0.27	0.12
含蜡, %	5.8	18.9	10.2	21~22	1.5
胶质, %	0.9	7.3	5.7	7.3	2.9
残炭, %	—	3.4	2.3	2.3	1.0

表 I-1-3 我国一些低凝, 高密度原油的某些性质

产地	新疆黑油山原油	新疆克拉玛依 3 号低凝油	胜利油田 孤岛原油	大港羊三木 混合原油
性质				
相对密度 d_4^{20}	0.9149	0.8839	0.9495	0.9437
运动粘度, 50°C(厘斯)	345.6 ^①	33.02	333.7	631.37
凝点, °C	-22	-54	2	-4
含蜡量, % 吸附法	0.77	1.05	4.9	—
沥青质, %	1.36	0.53	2.9	0.4
硅胶胶质, %	21.2	13.3	24.8	21.8
残炭(电炉法), %	5.3	3.8	7.4	6.0

①40°C运动粘度。

石油外观性质上的差异是其化学组成不同的一种反映。对于石油这样复杂混合物的化学组成的研究, 首先是从分析其元素组成入手。表 I-1-4 是国内外一些原油的碳、氢元素含量。由表 I-1-4 数据可以看出, 虽然原油产地不同, 其物性差别也很大, 但石油的碳、氢元素组成变化确在很窄的范围内。其中碳的含量为 83~87%, 氢含量为 11~14%, 两者合计一般为 95~99%。由表中氢/碳原子比表明, 我国一些重要原油的氢/碳原子比较高。

在石油元素中除了碳、氢外, 还有硫、氮、氧以及一些微量元素。这些非碳、氢元素总含量不过 1~5%。但是, 这仅就一般而言, 有的石油例如委内瑞拉石油含硫高达 5.5%。大多数原油含氮量很低, 一般为千分之几至万分之几。虽然非碳氢元素在石油中含量只有 1~5%, 但是这些元素都是以碳氢化合物的衍生物形态存在于石油中, 因而含有这些元素的化合物所占的比例就要大得多。这些元素的存在, 对于石油的性质和石油加工过程有很大影响, 必须充分予以重视。

表 I-1-4 原油中的碳、氢元素含量

原油产地	C%	H%	(C+H)%	H/C(原子比)
大庆原油	85.7	13.3	99.0	1.86
胜利混合原油	86.3	12.2	98.5	1.68
孤岛原油	84.2	11.7	95.9	1.67
新疆克拉玛依混合原油	86.1	13.3	98.4	1.85
大港混合原油	85.7	13.4	99.1	1.88
江汉混合原油	84.9	12.2	97.1	1.72
加拿大	83.4	10.4	93.8	1.50
墨西哥	84.2	11.4	95.6	1.62
伊朗	85.4	12.8	98.2	1.80
哥伦比亚	83.6	11.9	95.5	1.67
罗马尼亚	87.2	11.3	98.5	1.56
苏联杜依玛兹	83.9	12.3	96.2	1.76

除了碳、氢、硫、氮、氧这五种元素外，在石油中还发现许多微量元素。表 I-1-5 为石油中一些重要的非碳氢元素的含量。从表中数据可以看出，我国大部分原油的硫含量都很低。例如，大庆和大港原油含硫量仅为 0.12%，几乎接近于世界原油中硫的最低含量。即使是我国含硫较高的原油（孤岛和江汉原油）其含硫量与世界各地的高含硫原油比较也不算很高。从含氮量看，我国原油的含氮量偏高。曾统计过 210 个原油的含氮量数据，其中含氮量高于 0.3% 的原油只有 31 个，而我国原油大部分的氮含量在 0.3% 以上。

表 I-1-5 原油中一些主要非碳氢元素的含量

原油	硫(重%)	氮(重%)	钒 (ppm)	镍 (ppm)	铁 (ppm)	铜 (ppm)	砷 (ppb)
大庆	0.12	0.13	<0.08	2.3	0.7	0.25	2800
胜利	0.80	0.41	1	26			
孤岛	1.8~2.0	0.5	0.8	14~21	16	0.4	
大港	0.12	0.23	<1	18.5		0.8	
任丘	0.3	0.38	0.7	15	1.8		0.220
江汉	1.83	0.30	0.4	12.0	<1	0.5	
世界各地原油的最高含量	5.5	0.77	230	133			1630
世界各地原油的最低含量	0.02	0.02	0.1	<1			9.01

原油中的微量金属元素以钒(V)、镍(Ni)最为重要,因为它们对石油加工过程危害性最大(将在本章后部分谈到)。由表 I-1-5 数据可以看出,我国原油钒含量都很低,但镍含量略高。在国外原油中,有的钒多于镍,有的镍多于钒。但我国绝大多数原油的含镍量都大大超过钒的含量。表 I-1-6 为国内外一些原油镍/钒比值的对照,由表中数据可以看到,我国多数原油中镍含量至少比钒含量高十几倍。

除上述所列举的微量元素外,在我国大庆、胜利、大港等石油中还含有钙(Ca)钛(Ti)、镁(Mg)、钠(Na)、钴(Co)、锌(Zn)等微量金属元素以及硅(Si)、砷(As)等微量非金属元素共 30 余种。

表 I-1-6 原油中镍/钒比值

原油名称	钒(ppm)	镍(ppm)	镍/钒
大庆	<0.08	2.3	>28
胜利	1	26	26
孤岛	0.8	21	26.3
大港	<1	18.5	>18.5
任丘	0.7	15	21.43
玉门	<0.02	18.8	>940
克拉玛依	<0.4	13.8	>34
江汉	0.4	12.0	30
委内瑞拉	133	13	0.098
科威特	31	9.6	0.31
苏联罗什金	53.7	21.5	0.42
米纳斯	<0.4	10	>25
东德克萨斯	1.2	1.7	1.42

由上述元素组成可以看出,组成石油的化合物主要是烃类。现已确定,石油中的烃类主要是烷烃(链烷烃)、环烷烃、芳香烃这三族烃类。而硫、氮、氧这些元素则以各种含硫、含氧、含氮化合物的形态以及兼含有硫、氮、氧的胶状、沥青状物质的形态存在于石油中,它们统称为非烃类。

二、石油和石油馏分

在研究石油化学组成之前,首先要搞清楚有关石油馏分的一些基本概念。

在炼厂里,石油加工的第一步是初馏——初步的分馏。石油是一个多组分的复杂混合物,每个组分有其各自不同的沸点。分馏就是按照组分沸点的差别,使混合物得以分离的方法。在加工时,通常是把石油“切割”成几个“馏分”。例如分成<200°C的馏分、200~300°C的馏分等等。“馏分”意即馏出的部分,它还是一个混合物,只不过包含的组分数目比原油少多了。

馏分常冠以汽油、煤油、柴油、润滑油等石油产品的名称。但必须区别,馏分并不就是石油产品,石油产品要满足油品规格的要求,还必须将馏分进行进一步加工,才能变成石油产品。同一沸点范围的馏分也可以因目的不同而加工成不同产品。例如航空煤油(150~280°C)灯用煤油(200~300°C),以及轻柴油(200~350°C)都包含着一段200~280°C的共同馏分范围。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。为了统一称

呼，在本章里称 $<180^{\circ}\text{C}$ 为汽油馏分或低沸馏分， $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ 为煤柴油馏分或称中间馏分， 350°C 至 500°C 左右的为减压馏分或称高沸点馏分， $>500^{\circ}\text{C}$ 称为渣油。表 I-1-7 是国内部分原油直馏馏分和减压渣油的含量。

表 I-1-7 原油直馏馏分及渣油含量

原油名称	相对密度 d_4^{20}	汽油 初馏 $\sim 180^{\circ}\text{C}$ 重%	煤柴油 $180^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 重%	减压馏分 $350^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 重%	渣油 $>500^{\circ}$ 重%
大庆	0.8754	0.3	21.4	26.0	42.8
胜利	0.9095	6.1	19.0	27.5	47.4
孤岛	0.9615	1.9	14.0	28.9	55.2
任丘	0.9637	4.9	21.1	34.9	39.1
大港	0.8826	7.8	27.1	36.4	28.7
克拉玛依低凝油	0.8773	9.1	26.2	27.0	37.7
江汉	0.8735	10.0	24.5	20.5	45.0
科威特	0.8685 (d_{15}^{15})	18.1	25.3	21.1	32.2
阿尔及利亚 (哈桑买希)	0.8931 (d_{15}^{15})	31.0	30.2	27.3	9.6
印尼(米纳斯)	0.8483 (d_{15}^{15})	11.9	27.2	27.6	33.0

由表 I-1-7可以看出，我国一些主要油田原油中的渣油含量都很高。与国外原油相比，汽油馏分含量较少（一般低于10%）。原油中汽油馏分少，渣油多这是我国原油的特点之

由于人们使用石油一般是将其分成馏分，然后再加工成产品。因此，研究石油化学组成，自然也不是把整个石油当作浑然一体，而是以石油馏分作为研究对象。

在研究石油的化学组成时，我们不仅希望知道各种物质在石油中的总含量，更重要的是希望知道它在各个馏分中的含量，从而掌握它的分布规律。因此采用了馏分组成（各馏分的%）与化学组成（各族化合物的%）相结合的办法来研究石油的组成。在研究中往往从不同角度来认识石油。例如，从元素组成角度了解石油中究竟存在哪些元素，其含量关系如何；从化学组成及馏分组成角度来认识石油，看看它究竟含有哪些化合物或哪些族化合物，这些化合物随馏分变化的分布情况如何；有时又从物态来分，看看它含有哪些气态、液态、固态的化合物等等。这些都是从不同侧面来观察、研究石油的组成。

为了进行更仔细的研究，有时还要在实验室的分馏设备中切割成沸点范围较窄的馏分，例如在研究汽油馏分组成时，有时又将其分成 $<60^{\circ}\text{C}$ 、 $60\sim 95^{\circ}\text{C}$ 、 $95\sim 122^{\circ}\text{C}$ 、 $122\sim 150^{\circ}\text{C}$ 以及 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 几个窄馏分。窄馏分的沸点范围取决于工作需要。

从原油直接分馏得到的馏分，称为直馏馏分，其产品为直馏产品。它们基本上保留着石油化学组成本来的面目，例如基本上不含不饱和烃。石油直馏馏分经过二次加工（如催化裂化等）后，所得的馏分与相应直馏馏分的组成就不同，例如催化裂化产物的组成中就含有不

饱和烃（并非一切二次加工产物都含有不饱和烃）。

本章着重研究直馏馏分的化学组成。

第二节 石油直馏馏分的烃类组成

从化学组成来看，石油馏分可分为两大类，即烃类和非烃类。烃类和非烃类存在于石油的各个馏分中，但因石油的产地不同，其相对含量的差别也很大。有的石油（轻质石油），烃类含量可达90%以上，但有的石油（重质石油）烃类含量甚至低到50%左右。在同一原油中，随着沸程的增高，烃类含量降低而非烃类含量逐渐增加。在最轻的汽油馏分中，非烃类含量很少，烃类占绝大部分，即使从含硫原油得到的汽油馏分，烃类含量也可达98~99%，反之，在高沸点的石油馏分及渣油中，烃类含量就少得多。下面先讨论烃类的类型及分布规律，然后再讨论烃类的各种形态。

一、石油中烃类的类型及分布规律

现已确定石油中烃类主要是由烷烃、环烷烃和芳香烃这三种烃类构成。原油中一般未发现烯烃，而炔属烃也极少发现。

1. 石油中烷烃

在石油中带有直链或支链，但没有任何环结构的饱和烃，称之为烷烃（或链烷）。

烷烃的化学性质很不活泼，在一般条件下不易发生反应。但在加热或催化剂以及光化学作用下，烷烃能起各种反应，例如卤化、磺化、氧化以及裂化等反应。

石油中烷烃由于其分子量大小不同，存在的形态也不同。从 C_1 到 C_4 的烷烃在常温、常压下是气态， C_5 至 C_{16} 烷烃为液态，而大于 C_{16} 的正构烷烃在常温下则是固态。石油中固态烃能以溶解或结晶状态存在于石油及石油的高沸馏分中。

石油中烷烃含量与石油的类型有关，它可高达50~70%或低到10~15%甚至更低。

石油中烷烃包括正构烷烃和异构烷烃。正构烷烃一般含量都很高，尤其是石蜡基原油，其正构烷烃含量往往大于同碳数的所有异构烷烃含量的总和。例如，我国大庆原油在60~140°C汽油馏分中，正构烷烃含量为38%，而异构烷烃总量只有15%。在145~350°C的煤柴油馏分中，正构烷含量为41%，而异构烷总量仅为21.6%。但对于沥青基原油，其正构烷含量较低。例如，国外某些原油（Borneo原油）正构烷含量低于1%。

在异构烷烃中，以带有两个或三个甲基的衍生物含量最多，而带四个甲基及其它高分枝的异构烷烃的含量较少。异构烷存在于石油的全部沸点范围中。一般说来，随沸点增高，正构烷和异构烷的含量逐渐降低（见图 I-1-1）。

2. 石油中环烷烃

环烷烃是环状的饱和烃，其性能也比较稳定，并且是石油主要的组成之一。

有机化学家曾经合成各种碳数的环烷烃。但是，在石油中大量存在的却只有含五碳环的环戊烷系和含六碳环的环己烷系。这两种系列的环烷烃究竟是环戊烷系多，还是环己烷系多？

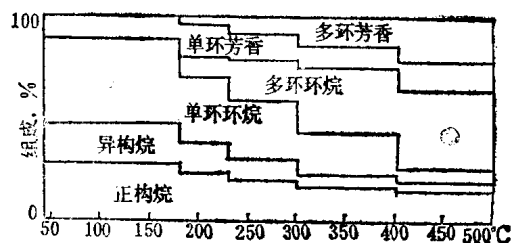


图 I-1-1 在石油整个沸点范围中各族烃的分布

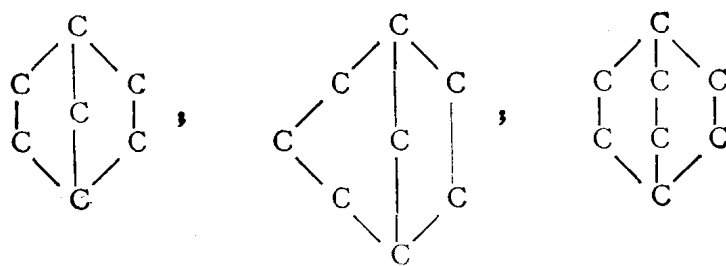
从我国几种主要原油的汽油馏分中单体烃组成来看，一般是环己烷系多于环戊烷系。从国外一些石油看，有的是环己烷系多，有的则是环戊烷系多。

石油中的环烷烃除了单环环烷外，还有双环及多环环烷烃。

石油中的双环环烷烃两个环可能都是五碳环或六碳环；也可能是一个为五碳环，另一个环为六碳环。环的连接方式以并连为主。例如：



等类型。此外还曾发现一些特殊结构的双环环烷例如下列类型：

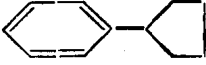



等，这些类型的含量都很少。

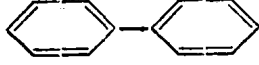
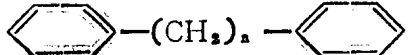
石油中也存在三环及多于三环的环烷烃。

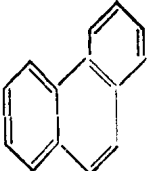
3. 石油中芳香烃

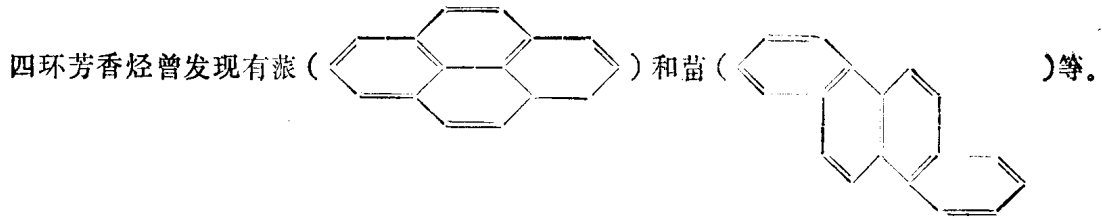
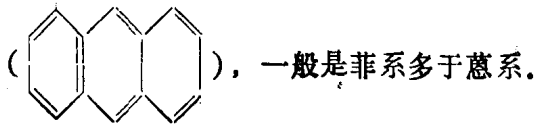
我们所熟悉的苯系芳香烃在石油中存在很普遍。根据资料，从美国邦加石油的汽、煤油馏分中曾分离出带有不同碳数烷基侧链的苯同系物 40 余种，侧链可以是烷基的，也可以是

环烷基的。例如，环戊烷基苯（）和四氢萘（）。像这些分子

中兼有环烷环和芳香环的烃类，可称之为环烷芳香“混烃”。我国的大庆、胜利、任丘、新疆等地原油的汽油馏分中（ $<160^{\circ}\text{C}$ ），目前已定量测定的一百多种单体烃中。苯系芳香烃约有 10 余种。

在双环芳香烃中，以两个环并连的萘系较多而联苯型（）或二苯基烷型（）的含量很少。

在石油中也存在三环稠合的芳香烃，主要是菲系芳香烃（）和蒽系芳香烃



至于更高稠环数的芳烃主要存在于减压渣油中，但其中多数含有不同数量的 S、N、O 等杂原子，已属非烃化合物之列，这将在本章后部分讨论。

4. 石油馏分中各族烃类的分布规律

各种结构不同的烃类在石油馏分中是如何分布的呢？大体上说，在汽油馏分中（低于 180°C ）含有 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 的正构烷烃；煤、柴油馏分中（ $180 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ）含有 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ 的正构烷烃；在减压馏分中（ $350 \sim 500^{\circ}\text{C}$ ）含有 $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{30}$ 左右的正构烷烃。上述碳数与沸点范围关系是指对正构烷烃而言，至于异构烷烃的沸点一般比同碳数的正构烷烃低，对于环烷烃而言，汽油馏分主要包含单环环烷烃（但在重汽油馏分中已出现少量双环环烷烃）；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三环以上环烷烃）；而在高沸点馏分中则包括单、双、三环及三环以上的环烷烃。就芳香烃而论，在汽油馏分中主要含有单环芳烃（苯系），但煤油、柴油乃至减压馏分都含有单环芳烃，只是随沸点增高其侧链增长或侧链数目增多；双环及三环芳香烃存在于煤油、柴油及更高沸点的馏分中；三环及多环芳烃主要存在于高沸馏分及渣油中。总之，随着馏分沸点的增加，其分子量，碳原子数以及所出现的环数均增加。图 I-1-1 是石油中各族烃类随沸点的分布，由图即可大体看出随馏分沸程的增加，各族烃类含量的上述分布规律。

二、石油气态烃的化学组成

石油气体主要由气态烃组成。石油气体因其来源不同，可分为天然气和石油炼厂气两类。

1. 天然气的组成

天然气可分为伴生气和非伴生气。伴生气是伴随原油共生与原油同时被采出，非伴生气包括纯气田天然气和凝析气田天然气，两者在地层中均为均一的气相。凝析气田天然气由井口流出后，经减压、降温分离为气液两相。气相经净化后成为商品天然气。液相凝析液主要是凝析油（可能还有部分被凝析出的水份）。纯气田天然气主要成分是甲烷，还有少量的乙烷、丙烷、丁烷和非烃气体，例如，氮、硫化氢和二氧化碳等。凝析气田天然气（指井口流出物），除含有甲烷、乙烷外，还含有一定数量的丙烷、丁烷及戊烷以上的一些轻油馏分。原油伴生气的组成与分离出凝析油之后的凝析气田的天然气很相似。

天然气主要是由甲烷及其低分子同系物组成的，因组成不同可分为干气（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、己烷直至辛烷的蒸汽, 还可能有少量的芳香烃及环烷烃存在。显然, 纯气田的天然气, 主要为干气。从油气田得到的天然气, 因与石油分离时条件不同, 既可以是干气也可以是湿气。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(称为气体汽油)的含量来区分。若在每立方米天然气中含有低于 100 克气体汽油时, 称为贫气。在富气中, 一般含有 100 克以上的气体汽油, 有些甚至达到 700~800 克。

在天然气中还经常杂有非烃气体, 其中最主要的是二氧化碳, 它的含量可以从千分之几到百分之几。在个别天然气中, 二氧化碳高达90%以上(例如, 美国新墨西哥·圣安德烈气田)。我国胜利油田滨南油区的天然气中 CO₂ 浓度也很高。除二氧化碳外, 氮气也是天然气的经常组成部分。在含氮的天然气中, 有时也有氦气存在, 例如美国的犹他、桑卡尼昂气田含氮为 1.3%(体), 我国四川威远气田含氮也达到 0.316%(体)。氮是很有价值的惰性气体, 工业上需要的氮主要来源就是天然气。在含硫石油产地的天然气中, 常有硫化氢存在, 硫化氢的含量有时可高达百分之一到百分之几。个别产地的天然气中硫化氢含量高达 55.4%(体)(如加拿大的比佛贝莱气田)。天然气中一般不含氧, 也不含一氧化碳及不饱和烃。氢含量极少(一般为万分之几至十万分之几)。某些天然气中氧的存在是由于混入了空气的缘故。表 I-1-8 为我国某些油气田天然气组成。表 I-1-9 为四川一些气田天然气组成。

2. 炼厂气的组成

石油炼厂气的组成, 因加工条件不同可以有很大差别。在石油的热破坏加工的气体中, 含有大量的石油热分解产物。这类气体的特点是, 除含有烷烃外, 普遍都含有烯烃(铂重整气除外)和氢气。加工的温度愈高, 压力愈低, 气体的产率愈高, 同时气体中氢气、甲烷及烯烃的含量也越多。表 I-1-10 为石油原料热加工和催化加工气体的组成。

由表 I-1-10 中可以看出, 在高温热解气体中(高温热解反应温度为 670~900°C, 压力为 0.1兆帕)氢气和甲烷以及乙烯含量比其它热反应过程(热裂化、催化裂化及焦化反应)都高。对于催化裂化气体, 其特点是异丁烷含量很高(达到20~25%体)。而铂重整气体的主要成份是氢气(高达98%)。

表 I-1-8 我国某些油气田天然气组成

油气田名称	天然气组成, % (体积)											
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	其它
大庆油田 1)	79.8	1.9	7.6	1-5.6-1								3.3
2)	91.3	2.0	1.3	1-0.9-1					0.2		0.38	
胜利油田 1) 伴生气	86.6	4.2	3.5	0.7	1.9	0.6	0.5	0.3	0.6		1.1	
2) 气井气	90.7	2.6	2.8	0.6	0.1	0.5	0.5	0.2	1.3		0.7	1.1
大港油田	76.3	11.0	6.0	4.0				1-1.4-1			0.7	
下辽河油田	81.5	8.6	8.5	5.0					1.0		1.0	3.0
台湾铁砧山	88.1	6.0	2.0	0.4	0.4	0.2	0.1	0.1	2.3			

表 I-1-9 四川部分气田天然气组成

气田名称	天然气组成, % (体积)														
	甲 烷	乙 烷	丙 烷	异 丁 烷	正 丁 烷	异 戊 烷	正 戊 烷	二 氧 化 碳	硫 化 氢	不 饱 和 烃	一 氧 化 碳	氢	氮	氧	氩
庙高寺	96.42	0.73	0.14	1—0.04—1				无	0.69				1.93	0.05	/
傅家庙	95.77	1.10	0.37	1—0.16—1				0.08	无			0.07	2.24		/
宋家场	97.17	1.02	0.2					0.47	0.01			无	1.09	0.04	/
阳高寺	97.81	1.05	0.17					0.44	无			无	0.48	0.05	/
兴隆场	96.74	1.07	0.32	0.07	0.09	1—0.076—1		0.045				0.008	1.54	0.042	/
自流井	97.12	0.56	0.07					1.135	0.02			0.002	1.06	0.032	/
威远	86.80	0.11						4.44	0.88				8.10	0.316	0.027

表 I-1-10 石油原料热加工及催化加工气体组成% (体积)

组成	热裂化% (体积)	焦化% (体积)	高温热解% (体积)	催化裂化% (体积)	铂重整% (体积)
H ₂	0.4	1~2	10	1.0~1.5	98
烷烃					
CH ₄	16~20	20~30	40~45	8~12	0.3
C ₂ H ₆	19~20	15~20	6~10	8~10	0.15
C ₃ H ₈	25~28	5~10	1~2	10~15	0.4
异-C ₄ H ₁₀	5~7	3~5	1~2	20~25	1.15
C ₄ H ₁₀	9~10	10~15	1~2	8~12	—
烯烃					
C ₂ H ₄	2~3	10~15	20~30	2~3	—
C ₃ H ₆	9~10	20~25	12~15	10~15	—
C ₄ H ₈	8~10	10~15	1~2	15~20	—
C ₄ H ₆ (二烯烃)	1~5	—	3~10	—	—

三、石油液态烃的化学组成

1. 石油馏分烃类组成表示法

前面已谈到过石油的元素组成。对于石油烃类而言，如果以元素组成来表示，那只有C%以及H%。这种烃类组成表示法比较简单，往往不能满足生产和科研上的要求。为了进一步认识石油中烃类组成，则另有如下三种组成表示法。

(1) 单体烃组成

单体烃组成表明了石油馏分中每一种烃(单体化合物)的含量。由于目前的分析和分离手段所限，同时由于石油高沸点组分中单体烃的数目极为繁多，且性质上也很相近，所以目前单体烃组成的表示法一般还只限于阐述石油气及石油低沸点馏分的组成时采用。

(2) 族组成表示法