



高等院校石油天然气类规划教材

石油加工与油科学

周亚松 编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

石油加工与油料学

周亚松 编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是以石油及其产品的化学组成为基础,重点阐述石油加工的方法、主要石油产品的性质、油品的化学组成对其使用性能和储存性能的影响。全书内容共分为四个部分,第一部分是石油及其产品的化学组成与物理性质,第二部分是石油加工过程及对产品质量的影响,第三部分是油品的使用特性,第四部分是油品的储存性能。

本书为石油高等学校教材,可作为化学工程与工艺、石油工程、储运工程、市场营销等石油类本科专业教材,也可供与石油有关的工程技术及管理人员参考,并可作为本、专科非全日制生的自修用书。

图书在版编目(CIP)数据

石油加工与油料学/周亚松编.

北京:石油工业出版社,2008.3

高等院校石油天然气类规划教材

ISBN 978-7-5021-6484-3

I. 石…

II. 周…

III. ①石油炼制-高等学校-教材

②石油产品性质-高等学校-教材

IV. TE62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 020163 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部: (010) 64523612 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

2008 年 3 月第 1 版 2008 年 3 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 12.5

字数: 320 千字

定价: 18.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

石油是重要的能源，是国民经济和国防建设必不可少的物资。环境问题则是 21 世纪人类面临的主要问题之一。随着环境保护要求的日益提高，对油品的质量提出了越来越严格的要求。由于石油是非再生资源，且储量有限，因此，如何用好这一宝贵的资源，提高其使用效率，使石油产品利用最佳化，最大限度地节约石油资源，已成为当务之急。这就对从事石油加工、石油产品储存与销售等相关人员提出了新的和更高的要求：深入认识石油加工过程的原理和方法，了解加工技术与清洁燃料生产的关系，掌握油品组成对使用性能和储存性能影响的规律，从而能够对石油产品进行合理地支配、选择及使用。

因此，以石油、石化为特色的高等院校本科专业课程体系中，都开设有以石油加工为基础的公共基础课和专业课，这些专业包括化学工程与工艺、石油工程、储运工程和经济管理、市场营销等。多年来，我们选用寿德清教授 1988 年编写的《储运油料学》作为教材，由于近几年油品质量及相应的加工手段都有了很大的发展，因而有必要对教材的内容进行全面的更新。为此，编者在多年教学材料的基础上，结合石油院校相关专业学生对石油知识的实际需求，编写成此书。

在教材的编写过程中，魏强、温世昌、刘蕾、张振莉等人为图表的制作和数据的校对进行了大量的工作，同时石油工业出版社也为此书的出版提供了大力的支持和帮助。在此，谨表示诚挚的谢意。

由于能力和水平所限，错误和不妥之处在所难免，请广大读者不吝指正。

编 者

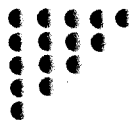
2007 年 9 月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 石油及其产品的化学组成与物理性质	4
第一节 石油的化学组成	5
第二节 石油产品的物理性质	17
第三章 石油加工过程及对产品质量的影响	31
第一节 原油评价	31
第二节 原油常减压蒸馏	46
第三节 热加工过程	54
第四节 催化裂化	61
第五节 催化重整	69
第六节 催化加氢	76
第七节 润滑油基础油的生产	86
第八节 用石油制取化工原料及产品	104
第四章 油品的使用特性	111
第一节 汽油	112
第二节 柴油	131
第三节 喷气燃料	140
第四节 灯用煤油	151
第五节 溶剂油	154
第六节 燃料油(重油)	156
第七节 润滑油的使用性能与添加剂	161
第五章 油品的储存性能	176
第一节 油品性质变化	176
第二节 油品的质量检验和性质调整	181
第三节 油料储运中的安全管理	185
附录	188
一、单位换算表	188
二、相对密度和 API 度换算表	189
三、我国车用汽油规格	190
四、汽油发动机压缩比与适宜的汽油标号	191
五、我国车用乙醇汽油规格	191
六、我国轻柴油规格	192
七、燃料油	193
八、溶剂油	194
参考文献	196

第一章 绪论

DIYIZHANG



石油产品，由于能流密度大、环境污染少，其液态产品运输、使用方便，已广泛应用于工业、农业、交通、电力以及国防与民用等部门，是国民经济和国防建设必不可少的物资。因此石油资源的控制成为左右大国政治经济关系的重要因素，世界石油市场上原油价格的波动是影响世界经济、各国经济增长率的重要因素及导向剂。如 20 世纪 70 年代发生的第一次石油危机，由于世界市场对原油的需求量快速增加，而原油供应量不足，导致原油价格从每桶 5 美元飙升至每桶 35 美元。这一危机的结果使炼油企业极大地提高了原油加工深度与轻质油品产率，一批原油二次加工技术相继工业化。而 20 世纪 80 年代发生的第二次石油危机，则是因为世界石油输出国组织（OPEC）各成员不顾生产配额，大幅度提高生产能力，使原油市场供大于求，导致原油价格从每桶 30 美元降至 20 美元以下。原油价格下跌刺激了石油消费，使世界各国，尤其是亚洲的原油加工能力迅速扩大，从而推动了亚洲经济的腾飞。

石油加工的重要性

石油是非再生能源，由于其储量有限，其作为目前世界上的主要能源能够维持使用多长时间成了大家关心的问题。因此，如何用好这宝贵的资源，提高其应用效率，使石油产品利用最佳化，以最大限度地节约石油资源，已成为当务之急。为此，必须从两方面入手，一是在石油加工方面，提高现有加工技术水平，开发新的生产技术和低耗、无污染产品，优化工艺流程，充分挖掘石油的潜在经济价值；另一方面是提高石油产品管理、销售及使用者对石油产品性能的了解水平，从而为石油产品的合理支配、选择及使用提供指导。这正是本书力图要达到的两方面目的。

从石油中能够获得的主要直接产品如表 1-1 所示，这些产品及以这些产品为原料得到的其它化工产品涉及国民经济以及人民生活的诸多领域。石油加工技术水平的高低及合理的加工方案选择关系到产品的产量与质量，关系到加工成本与炼厂的经济效益，也就关系到产品的市场竞争力。因此，石油加工技术发展的方向是以提高产品的质量为前提，采用新技术、新工艺，在最低生产成本的基础上，实现最大量的产品生产。

表 1-1 从石油中获得的主要直接产品

类 别	产 品
气 体	干气、液化气
内燃机燃料	汽油、煤油、柴油

续表

类 别	产 品
润滑油	机械油、内燃机油、各种工艺用油
石油副产品	石蜡、沥青、石油焦
化工原料	苯类、烯烃、添加剂
燃料油	锅炉燃料，大型船舶、机车等发动机用燃料

二、我国石油工业的现状

石油是国民经济建设的必需品，石油工业作为国家的支柱性产业对国家的现代化建设起着十分重要的作用。中国现代化的石油工业是在中华人民共和国成立以后才开始建立的，于1958年在兰州建成了第一座现代化炼油厂。20世纪60年代，随着大庆油田的发现和开发，原油产量迅速增加，原油加工能力不断提高，加工技术不断进步，加工手段不断完善，加工能力已基本满足了国民经济的需求，1963年实现了石油产品的基本自给，结束了石油产品依靠进口的历史。到目前为止，全国有大、中型炼油厂40余座，原油总加工能力近 $2 \times 10^8 \text{ t}$ 。

中国的石油工业从原油勘探开发生产、加工到油品的分配消费基本立足于国内，具有这样能力的国家世界上是不多的。到了20世纪80年代末期，随着改革开放的进行，我国经济

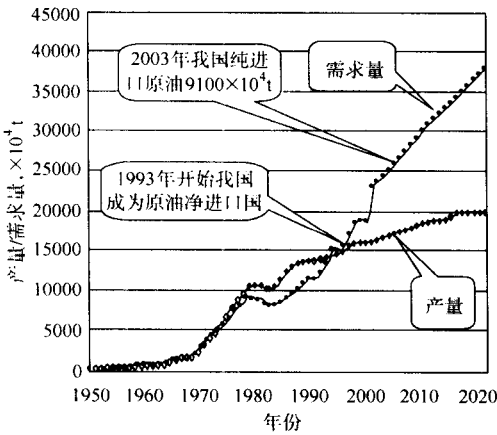


图 1-1 我国原油产量与需求量变化趋势图

飞速发展，对石油的需求已超出了产出能力，自1993年我国成为净石油进口国家。图1-1是我国原油生产能力与消费比例的变化趋势图。从图中可以看到，我国在未来的一段时间内，进口原油的比例将不断增加。

但进口国外原油将面临两个问题：一是国际石油市场的原油价格可能因少数集团的操纵或国际政治因素的影响而波动，这就要求国内相关炼油企业要具有自身抗御风险的能力，强化驾驭市场的本领；二是进口原油与国内原油的性质差异，为我国的炼油工业提出了新的技术课题，一些新的炼油工艺技术有待开发，炼厂装置结构有待调整。因此，从国家能源安全性出发，一是要

实现石油的高效转化与优化利用，二是要积极寻找新的替代能源，三是要降低能耗、减少浪费。

目前，我国国内原油年产量在 $1.6 \times 10^8 \text{ t}$ 左右，最大的油田是大庆油田，其它较大的油田有胜利、辽河、新疆、华北、中原等。近几年为了找到新的石油储量，将勘探的重点指向了西部和东南海域，同时也积极拓展海外市场，获取一定的原油生产权益。

三、环境保护与石油加工技术的进步

随着环境保护要求的日益提高，对油品的质量提出了越来越严格的要求，主要表现在最大限度地降低汽油、柴油等燃料中的硫、氮、烯烃及芳香烃含量，减少汽车尾气及燃料燃烧

与炼油过程产生的废弃物对环境的污染。这就要求炼油企业不断改进现有技术。采用先进的绿色加工技术，生产环境友好的清洁油品。

许多炼油加工新技术的出现是由于环境保护的压力而研究开发成功的。例如，为了消除铅对人体和环境的危害，限制在车用汽油中四乙基铅的加入量，这使汽油的辛烷值很难达到要求，为此，开发了催化重整工艺，通过提高汽油中芳香烃含量而使辛烷值满足要求；同样为了减少汽油不完全燃烧后致癌物质的排放，又提出了限制汽油中芳香烃含量，尤其是苯含量的要求，此时，发现了醚能很好地提高汽油的抗爆性能（如甲基叔丁基醚，MTBE），从而开发了醚化生产技术；近年来，醚类产品对水的污染问题又引起广泛的关注，因而烷基化、异构化等工艺正在被广泛地研究和开发利用。所以，环境意识的增强不但促使了石油加工技术的进步，而且石油加工技术水平的提高又能更好地节约能源、保护环境。

总之，石油作为一种经济战略性资源，对国民经济的发展与人民生活水平的提高产生着重大的影响，石油的合理加工是充分利用这一宝贵资源的前提。



石油产品的质量指标由某些特定的物理性质来体现，油品的物理性质差异在于化学组成的不同。因此，研究石油及其产品的化学组成和性质，对于石油加工工艺的选择、产品使用以及石油的综合利用都有重要的意义。

石油是由许多种分子大小、结构不同的有机化合物组成的复杂混合物。从外观上看，石油通常是棕色和黑色的流动或半流动的粘稠液体。相对密度大多在 0.8~1.0 之间，个别特轻或特重原油的密度则超出此范围。表 2-1 是我国部分原油的一些性质。从表中可以看到，我国一些主要原油的相对密度较高，与国外原油相比属较重原油；蜡含量普遍较高，这是我国原油的特点之一。

表 2-1 中国部分原油的理化性质

性质 \ 产地	大庆原油	胜利原油	任丘原油	辽河原油	新疆原油
相对密度 d_{4}^{20}	0.8554	0.9005	0.8837	0.9042	0.8538
运动粘度 (50℃), mm ² /s	20.19	83.36	57.10	37.26	18.80
凝点, ℃	30	28	36	21	12
含蜡量 (质量分数, 吸附法), %	26.2	14.6	22.8	9.9	7.2
沥青质含量 (质量分数), %	0	5.1	2.5	0.17	0
胶质含量 (质量分数), %	8.9 ^①	19.0 ^①	23.2 ^②	13.7 ^①	10.6 ^②
残炭量 (质量分数, 电炉法), %	2.9	6.4	6.7	4.8	2.6

注：①为氧化铝吸附色谱的结果；②为硅胶吸附色谱的结果。

除上述典型的原油外，还有一些特殊的原油。一类是轻质原油，它们的特点是相对密度低 ($d_{4}^{20} < 0.85$)，轻油收率高，硫含量低，渣油比例小；另一类是低凝高粘油，它们可生产低凝石油产品和高品质沥青。第一类原油如新疆柯克亚原油，350℃时的轻油拔出率达 70% 以上；第二类原油如新疆 1[#] 和 2[#] 原油，它们的凝固点都在 -50℃ 左右，是一些很宝贵的生产特殊油品（如变压器油）的资源。

石油外观及物理性质的差异是其化学组成不同的具体反应。为了对油品使用、储运特性有深入的了解，必须要了解石油产品的化学组成。而石油的组成又与其地质储藏年代有关，所以，首先从石油的成因说起。

石油的起源和油藏的形成，多年来一直是地质科学工作者所要解决的复杂问题。认识石油成因有助于寻找油藏、评价油藏的工业价值和预测地质储量。

目前,石油的有机成因说得到了较为广泛的承认,认为低等植物和动物机体的有机残骸是生成石油的来源,这主要是指处在水层中的浮游生物,以及水底的有机残骸。对水底有机沉积物的聚集,细菌起了很大的作用。死亡有机体的分解是将有机体转变成石油的不可避免的阶段。然而,死亡有机体中,不同化学组分参加的程度并不相同。

木质素是地上大部分植物的特征,而对于最简单的水中植物来说,实际上不含木质素。靠近水底的植物(藻类)中,木质素的数量也不多,它完全矿化生成二氧化碳和水仅仅是在有充足氧气的存在下才有可能。在缺氧的条件和不能充分通入氧的情况下,木质素仅部分分解生成腐殖酸。

腐殖酸—木质素物质被江河带入海洋,许多人认为这是石油原生物质之一。它们在水层中和水底的淤泥里,经过剧烈的变化,结果类似蛋白质的化合物的含量减少到 $1/100 \sim 1/200$,游离氨基酸和碳水化合物减少到 $1/10 \sim 1/20$,脂类化合物减少到 $1/4 \sim 1/8$ 。与此同时,进行着不饱和化合物及其它物质的缩合和聚合过程,生成了不是生物体系里所具有的物质,而是构成石油有机部分主体的物质——干酪根,然后在地层条件下经过千万年的演变形成天然的石油。石油成因的有机根源说主要是由于发现了石油中有叶绿素和血红素衍生体的卟啉类化合物,它们与动物和植物机体内的同类化合物有相似的结构,所以把他们称为石油中的生物标志物。

石油在地层深埋期间逐渐变化,其一般过程如下:动植物油脂(蛋白质) $\Rightarrow$ 沥青基石油 $\Rightarrow$ 环烷基石油 $\Rightarrow$ 混合基石油 $\Rightarrow$ 石蜡基石油,即一般是由沥青基石油转变为环烷基石油,继而转变为石蜡基石油。石油的相对分子质量随地球历史年代的增加而降低,轻质馏分增加,含氢比例也增大,即石蜡烃含量增加,环烷烃的含量减少,最终导致形成低级的烷烃,甚至变成天然石油气。但这一过程所需时间是以几百万年到几千万年甚至几亿年计算的。

从上述石油演变的历程可以看到,地质储藏年代越久的石油为越成熟原油,体现为石蜡基特性,相反则为沥青基或环烷基特性。不同属性的原油其组成有显著的差异,在后续相关章节将予以叙述。

第一节 石油的化学组成

石油的元素组成

石油是复杂的烃类混合物,主要是由碳和氢两种元素组成。其中碳的含量^①在 $83\% \sim 87\%$,氢含量在 $11\% \sim 14\%$,二者之和为 $95\% \sim 99\%$,称之为主要元素。此外石油组成中还有硫、氮、氧等次要元素,总共含量一般为 $1\% \sim 5\%$ 。表 2-2 是中国一些原油的元素组成。但有些国外原油的硫含量很高,如墨西哥石油中硫含量就大约在 $3.6\% \sim 5.3\%$;而美国加利福尼亚原油中的氮含量则高达 2.2% 。虽然次要元素含量只有 $1\% \sim 5\%$,但这些元素

^①此处的“含量”为质量分数,下文未特别指出的含量、比例、组成等都是指质量分数。

都是以碳氢衍生物的形态存在石油中，因而含这些元素的化合物的比例就大得多。我们把分子中含有硫、氮、氧原子的碳氢化合物称为杂原子化合物。由于杂原子化合物对油品催化加工性能、油品的储存性能及使用性能产生很大的影响，所以，脱除油品中的杂原子化合物成为清洁油品生产的关键。

表 2-2 中国一些原油的元素组成

石 油 产 地	元素组成，%				
	C	H	S	N	O
大庆	85.74	13.31	0.11	0.15	0.69
胜利孤岛	84.24	11.74	2.03	0.47	1.52
克拉玛依	86.10	13.30	0.04	0.25	0.28
大港	85.67	13.40	0.12	0.23	—
辽河	86.35	12.90	0.18	0.31	0.26
新疆	86.13	13.30	0.05	0.13	0.39
鲁宁管输油	86.27	12.19	0.69	0.36	0.49

国内原油与国外原油相比，除胜利原油外，硫含量普遍较低，而氮含量相对较高，所以这就决定了国内炼厂在加工国产油和进口油时要采用不同的技术。

除了上述五种元素外，在石油中还发现一些微量金属元素与非金属元素，它们的含量非常少，只有原油的百万分之几（用 $\mu\text{g/g}$ 表示，旧称 ppm）。这些微量元素虽然含量很少，但在石油的加工过程中，某些元素有很大的负面作用，如使催化剂中毒、设备腐蚀与结垢等，因而需采用特殊的处理方法将微量元素脱除掉。在石油中的微量金属元素有钒（V）、镍（Ni）、铁（Fe）、铜（Cu）、铅（Pb），此外还有钙（Ca）、镁（Mg）、钠（Na）、钴（Co）、锌（Zn）等；非金属元素有氯（Cl）、硅（Si）、磷（P）、砷（As）等。这些元素并非以单质存在，而是相互以不同形式结合成烃类和非烃类化合物存在于石油中。石油中的有些金属元素是石油形成过程中从动物或植物等有机体中演变得来的，有的是长期与岩石接触反应或溶解而进入石油中的。表 2-3 是一些原油的微量元素组成。

表 2-3 某些原油的微量元素组成 (单位: $\mu\text{g/g}$)

石 油 产 地	铁 (Fe)	镍 (Ni)	铜 (Cu)	钒 (V)	砷 (As)
大庆	0.7	2.3	0.25	<0.1	2.8
胜利	—	26	0.05	1.0	—
华北任丘	1.8	15.0	—	0.73	0.22
大港	8.9	15	0.8	<1.0	—
辽河	—	32.5	—	0.60	—
世界最高		138		230	1.63
世界最低		<1		0.1	10^{-5}

由上述元素组成可以看出,组成石油的化合物主要是碳和氢组成的烃类化合物,石油中的烃类主要有烷烃、环烷烃、芳香烃三大族,其它硫、氮、氧非烃类化合物则存在于石油的轻重馏分中,各馏分中这些化学组成或含量的不同则直接影响了馏分油的性质。下面分别讨论石油馏分中的烃类和非烃类组成。

二、石油的馏分组成

为了将石油加工成不同的石油产品,如汽油、煤油、柴油、润滑油等,首先需要将石油进行适当的分离。在炼厂中主要将石油按沸点的高低分成几个“馏分”,这个分离的过程就是常减压蒸馏。通过常减压蒸馏得到沸点低于 200°C 的汽油馏分, $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的煤、柴油馏分, $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的减压馏分及沸点高于 500°C 的减压渣油等。每个馏分不是一个纯化合物,而是由许多烃类化合物组成的混合物。蒸馏分离的结果是得到的馏分中的组成数目比原油少得多。

在日常表达中,常把上述分离得到的馏分冠以汽油、煤油、柴油等。严格地说应是汽油馏分、煤油馏分、柴油馏分等,因为石油直接蒸馏得到的石油馏分的性质一般不能满足成品汽油、煤油、柴油等油品使用性能的要求,必须经过进一步的加工或调和,才能变成合格的石油产品。所以,在学习过程中要注意“石油馏分”和“石油产品”的概念区分。

三、石油馏分的烃类组成

石油馏分中烃类主要由烷烃、环烷烃、芳香烃以及在分子中兼有这三类烃结构的混合烃构成。

1. 烷烃

烷烃是石油的主要组分之一,包括正构烷烃和异构烷烃。石油中烷烃由于分子大小及异构化程度不同,存在的形态也不同。对正构烷烃,分子中含有 $1\sim 4$ 个碳原子的烷烃 ($\text{C}_1\sim \text{C}_4$) 在常温和常压下是气体, $\text{C}_5\sim \text{C}_{15}$ 的是液体,大于 C_{16} 的正构烷烃在常温下则是固体。由于石油中的不同族烃类间有相互溶解性,所以石油中大于 C_{16} 的正构烷烃在常温下不一定就从石油中结晶析出。当温度降低至大分子的结晶点时,大分子烷烃即以固态结晶析出,称为蜡。通常在煤油、柴油、润滑油和渣油馏分中都含有分子大小不同的正构烷烃,这些正构烷烃的存在,影响了油品的低温流动性能。如航空煤油,飞机悬挂的油箱在万米高空时,温度可能在 -60°C 以下,为了防止煤油中的正构烷烃结晶析出,堵塞油路,危害飞机的安全飞行,需要对航煤进行脱蜡。脱除的方法是分子筛脱蜡、尿素脱蜡或加氢脱蜡,此时脱出的蜡在常温下为液体,称为液蜡。柴油和润滑油为了保持其在低温下的流动性,也必须采用不同的方法将其中的蜡脱除。大庆原油因为有较强的蜡含量,在常温下是凝固的,所以大庆原油进行管输时,需要加热输送。蜡又分为石蜡和地蜡:石蜡主要由正构烷烃组成,为片状结晶;地蜡主要由分子较大的异构烷烃及环烷烃组成,为针状结晶。

石油中烷烃含量与石油的类型有关。石蜡基原油的烷烃含量较高,而环烷基原油的烷烃含量较低。如大庆原油在 $60\sim 140^{\circ}\text{C}$ 汽油馏分中,正构烷烃含量为 38% ,而异构烷烃含量只有 15% ;而同馏分的辽河汽油馏分中,异构烷烃含量高于大庆油。异构烷烃存在于石油的全部沸点馏分中。

一般,随沸点的升高,原油中烷烃的含量逐渐降低。

2. 环烷烃

环烷烃是饱和的环状化合物，也是石油的主要组分之一。石油中主要含五元环和六元环的环烷烃及其同系物，其中六元环的环烷烃比五元环多。环烷烃在石油馏分中相对含量随馏分沸点的升高而增多，在更重的石油馏分中则因芳香烃含量的增加而有所减少。

环烷烃的分布是：汽油馏分中主要是单环环烷烃，汽油重馏分中开始出现双环环烷烃；煤柴油馏分中，存在单环、双环和少量三环环烷烃；减压馏分油或润滑油馏分中存在单环、双环、三环及三环以上的环烷烃。各种环烷烃均存在长短不一的烷基侧链。

环烷烃有较好的抗爆性能、较低的凝点和较好的粘温性能，是汽油、柴油及润滑油的良好组分。环烷烃与同碳数的烷烃相比，密度、沸点较高。

3. 芳香烃

芳香烃指含有苯环的烃类，也是石油的主要组分之一，有单环芳香烃、双环芳香烃和多环芳香烃。单环芳香烃存在于汽油，煤、柴油和润滑油馏分中，但随馏分沸点升高，其侧链数和侧链长度有所增加。双环和三环芳香烃存在煤、柴油和减压馏分油中。三环及稠环芳香烃主要存在减压馏分油和减压渣油中。

芳香烃具有良好的抗爆性能，是汽油的优良组分。但在灯用煤油中，如果芳香烃含量过高，燃烧时会产生灯烟；在航空煤油中，如果芳香烃含量过高，会增大航煤的吸水性，影响航煤的结晶点和抗静电性能，危害飞机飞行的安全性，因此需限制灯用煤油和航空煤油中的芳香烃含量。芳香烃的十六烷值较低，如大庆重油催化裂化柴油中芳香烃体积含量高达50%~60%，因此十六烷值只有20~30，所以，需要将芳香烃加氢饱和为十六烷值较高的环烷烃或链烷烃。存在润滑油馏分中的多环短侧链芳香烃，使润滑油的粘温性能变坏，高温使用时易氧化生成胶质，所以润滑油精制时要除去多环短侧链芳香烃。

芳香烃的密度和折光率比同碳数的烷烃和环烷烃都高。

一般，随沸点的升高，原油中芳香烃含量增加。

从不同烃类在各馏分中相对含量及分布来看，汽油馏分中烷烃含量最高，环烷烃次之，芳香烃含量最低，约为10%。但二次加工得到的汽油，如催化裂化汽油、重整汽油中的芳香烃含量很高，而烷基化和异构化汽油中的芳香烃含量则很低。煤、柴油馏分的烷烃相对汽油馏分含量较少，环烷烃和芳香烃含量相对较多；同时存在单环、双环和三环的环烷烃和芳香烃，但各种油的含量差别较大。润滑油馏分中的烃类结构较复杂，包括正构烷烃、异构烷烃，单环、双环、三环及三环以上的环烷烃和芳香烃，以及复杂的稠环芳香烃和环烷-芳香烃结构。

四、石油烃类组成表示方法

石油是个非常复杂的混合物，如果用上述的元素组成表示则过于简单，往往不能满足生产和科研的要求，而要确定石油中的烷烃、环烷烃与芳香烃种类与含量有时又十分困难。所以，一般针对轻、重不同的石油馏分，可以从下面三个层次认识石油及其产品中的烃类组成。

1. 单体烃组成

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

组成汽油馏分的单体烃数目繁多，例如我国大港原油从 60~135℃ 馏分中已定量出 148 种单体烃。随着馏分变重，所含的单体烃数目将迅速增加。在汽油馏分中，主要的单体烃及其含量如表 2-4 所示。

表 2-4 直馏汽油主要单体烃含量 (单位: %)

烃 族	化合物名称	大庆 (60~145℃)	大港 (60~135℃)	胜利 (60~145℃)
正构烷烃	正戊烷	0.09	0.39	0.93
	正己烷	6.33	2.04	4.83
	正庚烷	13.93	4.42	7.21
	正辛烷	15.39	8.69	5.98
	正壬烷	2.17	4.78	2.97
	5 种正构烷烃总量	37.91	20.32	21.92
异构烷烃	2-甲基戊烷	1.32	0.77	2.56
	3-甲基戊烷	0.76	0.67	1.69
	2-甲基己烷	1.40	1.09	2.14
	3-甲基己烷	1.83	1.25	2.57
	2-甲基庚烷	2.75	2.38	3.05
	5 种异构烷烃总量	8.06	6.16	12.01
环烷烃	甲基环戊烷	2.72	2.08	4.04
	环己烷	4.75	2.57	3.16
	甲基环己烷	11.45	9.18	7.22
	二甲基环己烷	3.66	4.62	2.80
	4 种环烷烃总量	22.56	18.45	17.22
芳香烃	苯	0.16	0.80	0.66
	甲苯	1.05	4.17	4.54
	对二甲苯	0.28	1.57	0.42
	间二甲苯	0.92	5.21	1.46
	邻二甲苯	0.47	0.86	0.81
	5 种芳香烃总量	2.83	12.61	8.89
占汽油馏分比例, %		71.41	57.56	60.04
已鉴定单体烃个数		132	148	140

从表 2-4 可以看出，在单体烃中，各正构烷烃的含量都比较高，其次是环烷烃和芳香烃。但不同来源的汽油馏分，各种烃类的组成差异很大，如大庆重油催化裂化汽油中，芳香烃的含量接近 60%。

2. 族组成表示法

族组成表示法简单而实用，它把石油或石油馏分中的烃类分成烷烃、环烷烃和芳香烃三族。表 2-5 是我国几种汽油馏分的烃族组成。

表 2-5 我国几种汽油馏分的烃族组成 (单位: %)

沸点范围, ℃		60~90	95~122	122~150	150~200
大庆	烷烃	56.8	56.2	60.5	65.0
	环烷烃	41.1	39.0	32.6	25.3
	芳香烃	2.1	4.8	6.9	9.7
胜利	烷烃	52.9	45.0	44.8	52.0
	环烷烃	44.6	49.8	43.6	35.5
	芳香烃	2.5	4.3	11.6	12.5
大港	烷烃	51.5	42.2	44.8	44.9
	环烷烃	42.3	47.6	36.7	34.6
	芳香烃	6.2	10.2	18.5	20.5

对于裂化产物，需要分析其中的烯烃族含量。每个族又可根据分析的要求和分析方法的不同作进一步的细分。例如，汽油馏分中的烷烃可以分成正构烷烃和异构烷烃，环烷烃可以分成环己烷和环戊烷等。

煤油、柴油以上馏分，由于所采用分析方法不同，其族组成分析项目也不同。例如采用液—固色谱法，则族组成常以饱和烃（烷—环烷）、轻芳香烃（单环芳香烃）、中芳香烃（双环芳香烃）、重芳香烃（多环芳香烃）等表示。而若采用质谱分析法时，则族组成以烷烃（正构烷烃、异构烷烃）、环烷烃（一环、二环、多环烷烃）、芳香烃（一环、二环及多环芳香烃）表示。表 2-6 是几种中间馏分的烃族组成分析结果。

表 2-6 145~350℃ 中间馏分的烃族组成 (单位: %)

产 地	大 庆	胜 利	大 港
烷烃	62.6	53.2	44.4
正构	41.0	23.0	
异构	21.6	30.2	
环烷烃	24.2	28.0	34.4
一环	16.4	19.6	20.6
二环	5.6	7.0	10.4
三环及三环以上	2.2	1.4	3.4
芳香烃	13.2	18.8	21.2
一环	7.0	13.5	13.2
二环	5.3	5.0	7.3
三环	0.9	0.3	0.7

对减压渣油的族组成分析，目前主要采用的是硅胶或氧化铝的液—固色谱法，把渣油分成饱和分、芳香分、胶质和沥青质四个族组分。

所以，对轻重不同的馏分，族组成表示的方法有所差异。

3. 结构族组成表示法

由于高沸点馏分和渣油中，分子结构极其复杂，往往在一个分子中既含有芳香环，又含有环烷环，还有烷基侧链，用上述的族组成表示法很难将这类具有混合结构的化合物归于哪一族，因而提出了结构族组成的概念。它的基本设想是将石油馏分中所有化合物看作一个平均分子，该分子是由环烷环、芳香环和烷基侧链三种结构单元所组成。这三种结构单元在分子中所占的比例，可以用芳香环上的碳原子占分子总碳原子数的百分数（芳香碳率， C_A ）、环烷环上碳原子占分子总碳原子的百分数（环烷碳率， C_N ）和烷基侧链上碳原子占分子总碳原子数的百分数（烷基碳率， C_P ）来表示；再加上分子中的芳香环数（ R_A ）、环烷环数（ R_N ）和总环数（ R_T ）三项来表示。

上述 C_A 、 C_N 、 C_P 、 R_A 、 R_N 和 R_T 都是描述石油馏分平均分子结构的参数，所以称他们为平均分子结构参数。

结构族组成法广泛用来分析石油及其高沸馏分，它可用来比较不同原油的特性。在石油加工过程中，可以用结构族组成法考察原料最初组成以及中间产品和最终产品的组成变化。

五、石油中的非烃化合物

石油中含有相当数量的含硫、氮、氧的非烃化合物（或杂原子化合物），尤其在石油重馏分和渣油中其含量更高。虽然硫、氮、氧在石油中的含量只有 1%~5%，但这些元素不是以单质的形态存在，而是以化合物的形态存在，因此从非烃化合物的角度看，他们在石油中的含量就相当可观了。

石油中非烃化合物的存在对石油的加工及产品的使用性能都具有很大的影响。例如，硫、氮化合物易使石油加工过程中所使用的催化剂中毒，影响裂化产品的储存安定性；含硫、氮的汽油及柴油经发动机燃烧后排放的尾气中含有严重污染环境的硫氧化物（ SO_x ）及氮氧化物（ NO_x ）。为了正确解决石油加工和产品应用中的这些问题，同时也为了合理利用非烃化合物这部分资源，必须对石油中非烃化合物有所了解，从而建立适宜的分析、分离及脱除方法。

石油中的非烃化合物主要包括含硫、含氮和含氧化合物。

1. 含硫化合物

国际石油市场上，对原油进行分级时，除以 API 指数表示原油的轻重外，还以硫含量作为原油的另一个定质与定价指标。因为原油中硫含量越高，对催化加工过程的催化剂影响越大，设备腐蚀越严重，液体产品及废气脱硫的负荷越大，固体产物（如焦炭）中的硫含量也就越高，降低了其品质。所以，加工高含硫原油的成本也越大。

在原油分类时，把硫含量低于 0.5% 的称为低硫原油，硫含量在 0.5%~2.0% 之间的称为含硫原油，硫含量在 2% 以上的称为高硫原油。我国的原油硫含量比较低，大庆和克拉玛依等原油硫含量均在 0.2% 以下，为低硫原油；胜利原油硫含量为 0.98%，属含硫原油。国外含硫原油和高硫原油占石油总产量的 75% 左右，其中半数以上产自中东地区。

含硫化合物主要存在于重质油品中。随馏分沸点的升高，馏分中含硫量也随之增多。原油中 90% 的硫集中在占原油 40%~60% 的渣油中。

硫在石油中大部分以有机硫的形态存在，极少以元素硫存在。原油中硫化合物的组成差别很大。油品中硫化合物可分为三大类：

第一类为酸性含硫化合物，主要为硫化氢（H₂S）和硫醇（RSH）。在石油中硫化氢和硫醇含量不多，油品中的硫化氢和硫醇多数是加工过程中其它硫化合物的分解产物。在汽油中存在的硫醇有难闻的气味，而且硫醇与烯烃可以缩合生成胶质而影响汽油的安定性。在高温时硫醇能分解生成硫化氢，硫醇和硫化氢对设备产生腐蚀。因而，汽油指标中对硫醇含量有较严格的限制，汽油中的硫醇可以通过碱洗、吸附、加氢等方法脱除；也可以通过催化氧化将硫醇转变为硫醚，这个过程称为汽油“脱臭”。

第二类为中性硫化合物，主要是硫醚（RSR'）和二硫化合物（RSSR'）。硫醚含量随石油馏分的沸点升高而增加；二硫化合物在石油馏分中含量较少，大都富集在高沸点馏分中。中性硫化合物本身无腐蚀性，但在 130~160℃ 即分解成硫醇和硫化氢，所以在精制时这类硫化合物也必须除去。

第三类是对热稳定的硫化合物，主要是噻吩类硫化合物。随馏分变重，噻吩环的取代基趋于复杂，如汽油中主要是烷基取代噻吩，柴油中有烷基取代噻吩、苯并噻吩（C_n-BT）和二苯并噻吩（C_n-DBT），减压馏分油中则出现萘并噻吩等更为复杂的硫化合物。表 2-7 是锦西和大庆重油催化裂化柴油中主要存在的噻吩类硫化合物及其含量。

表 2-7 锦西和大庆重催柴油原料中不同类型硫化合物含量 (单位: μg/g)

油 品	C ₂ -BT	C ₃ -BT	DBT	C ₁ -DBT	C ₂ -DBT	C ₃ -DBT
锦西重催柴油	183	112	309	145	202	133
大庆重催柴油	138	112	45	114	171	50

注：“C_n”的 n 为取代基的碳数。

含硫化合物的存在对石油加工过程和石油产品的质量带来了很大的危害。主要体现在下列几个方面：

(1) 对石油产品质量的影响。石油中的硫 80% 富集在渣油中，将渣油转化为汽油、柴油等轻质油品时，硫分别进入渣油转化产品中。所以，一般采用焦化、催化裂化等二次加工手段得到的汽油、柴油的硫含量均不能满足产品规格对硫含量的要求。而且随着环境保护要求的日益提高，对汽油、柴油中的硫含量要求更为严格。硫化合物对油品的储存安定性影响很大，不但使汽油有难闻的气味，而且会显著促进胶质的生成。二次催化加工过程中，含硫化合物污染催化剂，影响其催化性能。

(2) 腐蚀设备。在 260~480℃ 范围内，含硫化合物对一般的钢材腐蚀严重，而这个温度正好是一般炼油装置的操作温度范围。因此，为了防止设备腐蚀，除用特殊的钢材加工易腐蚀的设备部件外，在加工过程中，要注碱、注氨和注缓蚀剂，但这也增加了操作费用。

