

石油炼制工艺学

程丽华 主编 梁朝林 主审



中国石化出版社

石油炼制工艺学

程丽华 主编
梁朝林 主审

中国石化出版社

内 容 提 要

本书从石油及其产品的性质出发,阐述了石油的各种加工方法、基本原理、生产工艺过程及典型设备和基本工艺计算方法。对某些科学实验与生产经验进行了总结,并介绍了部分科研与生产上的最新技术。本书根据石油炼制工业技术发展的情况,以培养应用型高级工程技术人员为目的,提倡理论联系实际。

本书可作为高等院校专业教材,也可供炼油企业员工学习、培训之用。

图书在版编目(CIP)数据

石油炼制工艺学/程丽华主编.

—北京:中国石化出版社,2005(2006.8重印)

ISBN 7-80164-883-8

I.石… II.程… III.石油炼制-生产工艺-教材
IV.TE624

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 092933 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

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 29.75 印张 747 千字

2005 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 版第 2 次印刷

定价:49.00 元

前 言

根据 2003 年中国石化出版社与石油、石化高校教材协作组会议决定, 由茂名学院负责主编《石油炼制工艺学》, 作为普通高等学校石油炼制、石油化工等化学工艺方向的教材。

本书主要参考林世雄主编的《石油炼制工程》、李淑培等主编的《石油加工工艺学》、朱耘青等主编的《石油炼制工艺学》, 在此基础上根据石油炼制工业技术发展的情况, 以培养应用型高级工程技术人员为目的, 提倡理论联系实际, 注重内容更新, 强调技术应用与发展。在阐述石油及其产品的组成和物性、介绍各类石油加工工艺过程时, 考虑到知识面与深度相结合, 注意理论与实际相结合。书中重点放在分析和讨论生产过程中的工艺原理、流程组织、影响因素、确定工艺条件的依据、主要设备结构特点等。同时对工艺路线、技术经济指标、能量综合利用、清洁生产技术也做了一定的论述。考虑到润滑油调配方面的专著较多以及为节省篇幅, 本书只从生产工艺角度介绍润滑油基础油的生产技术(即溶剂精制、溶剂脱蜡、补充精制)及润滑油添加剂基础知识。

参加本书编写的有程丽华(第六章热加工过程、第七章催化裂化、第九章催化重整部分), 吴世逵(第三章石油产品、第十章高辛烷值组分的生产与燃料的清洁化技术、第十一章润滑油基础油的生产、第十二章石油产品精制及调合), 黄克明(第八章催化加氢), 陈兴来(第一章绪论、第二章石油及其产品的组成和性质、第四章原油评价与原油加工方案), 谢颖(第五章原油蒸馏过程、第九章催化重整部分)。这些同志长期从事石油炼制专业的教学工作, 经常深入炼油厂进行生产实习指导和科技攻关, 解决实际生产问题。因此, 他们既具有坚实的石油炼制理论知识, 又具有丰富的生产实践经验。从组织编写提纲至初稿讨论、到终稿审定, 我都参加了《石油炼制工艺学》编写全过程。编者们的勤奋敬业的精神、严谨治学的作风、精益求精的态度都为本书的成功编写打下良好的基础。因此我愉快地接受《石油炼制工艺学》的审稿任务, 并欣然为之书写前言。

诚然, 由于编审者知识水平、收集资料的局限性及时间仓促, 书中错误和片面性在所难免, 恳请读者能将对本书的宝贵意见通过中国石化出版社转告我们, 以祈再版时加以改正。

梁朝林

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 石油及其产品的组成和性质	(5)
第一节 石油的一般性状及化学组成	(5)
第二节 石油及其产品的物理性质	(22)
参考文献	(77)
第三章 石油产品	(78)
第一节 石油产品的分类	(78)
第二节 汽油	(79)
第三节 柴油	(90)
第四节 喷气燃料(航空煤油)	(98)
第五节 燃料油	(103)
第六节 炼厂气	(104)
第七节 溶剂油及化工轻油原料	(105)
第八节 润滑油及润滑脂	(108)
第九节 石油固体产品	(124)
参考文献	(132)
第四章 原油评价与原油加工方案	(134)
第一节 原油的分类	(134)
第二节 原油评价	(137)
第三节 原油加工方案	(142)
第五章 原油蒸馏过程	(147)
第一节 石油及其馏分蒸馏类型	(147)
第二节 石油及石油馏分的蒸馏曲线及其换算	(151)
第三节 石油精馏塔内气液负荷分布规律	(166)
第四节 原油蒸馏的工艺流程	(171)
第五节 蒸馏塔工艺计算	(184)
参考文献	(199)
第六章 热加工过程	(200)
第一节 石油烃类的热化学反应	(200)
第二节 焦炭化过程	(204)
第三节 减粘裂化	(217)

第七章 催化裂化	(223)
第一节 概述.....	(223)
第二节 催化裂化的原料和产品.....	(226)
第三节 烃类的催化裂化反应.....	(229)
第四节 催化裂化催化剂.....	(240)
第五节 固体流态化原理.....	(251)
第六节 催化剂的流化输送.....	(259)
第七节 催化裂化工艺流程.....	(265)
第八节 催化裂化的设备.....	(277)
第九节 反应-再生系统工艺计算.....	(287)
第十节 催化裂化的新技术.....	(305)
参考文献.....	(310)
第八章 催化加氢	(312)
第一节 概述.....	(312)
第二节 催化加氢过程的化学反应.....	(314)
第三节 加氢过程的主要影响因素.....	(325)
第四节 加氢精制工艺过程.....	(330)
第五节 加氢裂化工艺过程.....	(337)
第六节 渣油加氢技术.....	(343)
第七节 催化加氢主要设备.....	(347)
第八节 加氢过程氢耗量的计算.....	(352)
参考文献.....	(356)
第九章 催化重整	(357)
第一节 概述.....	(357)
第二节 催化重整的化学反应.....	(357)
第三节 重整催化剂.....	(365)
第四节 催化重整原料及其预处理.....	(374)
第五节 催化重整工艺流程.....	(377)
第六节 重整反应器.....	(389)
第七节 重整工艺计算.....	(391)
参考文献.....	(401)
第十章 高辛烷值组分的生产与燃料的清洁化技术	(402)
第一节 烷基化过程.....	(402)
第二节 异构化过程.....	(405)
第三节 高辛烷值醚类的合成.....	(408)
第四节 清洁汽油的技术要求及清洁化技术.....	(409)

第五节	清洁柴油的技术要求及清洁化技术	(414)
第六节	清洁添加剂及替代燃料	(418)
	参考文献	(422)
第十一章	润滑油基础油的生产	(423)
第一节	溶剂脱沥青	(424)
第二节	润滑油的溶剂精制	(430)
第三节	润滑油溶剂脱蜡	(436)
第四节	润滑油的白土补充精制	(443)
	参考文献	(445)
第十二章	石油产品精制及调合	(446)
第一节	酸碱精制	(446)
第二节	轻质油品脱硫醇	(449)
第三节	炼厂气脱硫	(451)
第四节	油品调合	(455)
第五节	燃料和润滑油添加剂简介	(458)
	参考文献	(465)

第一章 绪 论

一、石油及石油炼制工业在国民经济中的地位和作用

石油是一种主要由碳氢化合物组成的复杂混合物。石油中的烃类和非烃类化合物，相对分子质量从几十到几千，相应的沸点从常温到 500℃ 以上，分子结构也是多种多样。

石油的生成过程大致是：陆地上的动植物死亡后，随着泥沙被河流带到海盆地和湖盆地，与水中的生物一起混同泥沙沉积在盆地底部，形成有机淤泥。由于地壳的运动，盆地不断下降，有机淤泥就层层沉积下来，并与空气隔绝。在这种缺氧的还原环境下，有机淤泥中的有机物质随着沉积物的成岩过程，通过细菌、压力、温度、催化剂和放射元素等的协同作用，发生复杂的物理化学变化，逐渐变成石油。例如世界上两个最大的石油产地波斯湾和墨西哥就都是与浅海相沉积有关的含油气盆地，属于海相成油；而我国的大庆油田则是世界上著名的陆相(湖泊)含油气盆地，属于陆相成油。

石油不能直接作汽车、飞机、轮船等交通运输工具发动机的燃料，也不能直接作润滑油、溶剂油、工艺用油等产品使用，必须经过各种加工过程，才能获得符合质量要求的各种石油产品。

石油炼制工业生产汽油、煤油、柴油等燃料和化学工业原料，是国民经济最重要的支柱产业之一，关系国家的经济命脉和能源安全，在国民经济、国防和社会发展中具有极其重要的地位和作用。世界经济强国无一不是炼油和石化工业强国。表 1-1 列出了部分国家 2003 年石油加工与乙烯生产能力。

表 1-1 部分国家 2003 年石油加工与乙烯生产能力

国 家	炼油能力		乙烯能力	
	Mt/a	世界排名	Mt/a	世界排名
美 国	834.91	1	27.65	1
日 本	235.15	3	7.57	2
德 国	114.48	7	5.41	5
法 国	97.57	10	3.43	9
英 国	90.87	12	2.86	11
西班牙	63.58	18	1.43	20
荷 兰	61.08	19	3.90	8
意大利	115.67	6	2.17	16
比利时	39.65	24	2.22	15
加拿大	99.39	9	5.38	6

目前，我国原油加工能力达到 304Mt/a，居世界第二位。乙烯生产能力 5.65Mt/a，居世界第三位。但我国人口 13 亿，人均生产能力不高，还不算是经济强国，还要大力发展石油炼制和石油化工工业。

石油、天然气和煤炭是目前全球经济发展的基础能源，约占全世界能源消耗结构的 90%，具体见表 1-2。从表中可以看出，石油和天然气是世界的主要能源。

表 1-2 世界能源消费结构

(%)

能 源	石 油	天 然 气	煤 炭	核 能	水 电
1995 年	40.13	22.94	27.10	7.26	2.57
2002 年	37.45	24.26	25.50	6.49	6.30
2020 年(预测)	38	28	20	—	—

石油炼制得到的各种润滑油和润滑脂，是现代机械优良的润滑材料。

有机化工原料主要也是来源于石油炼制工业。石油原料进一步加工，生产三烯(乙烯、丙烯、丁二烯)、三苯(苯、甲苯、二甲苯)和乙炔、萘等，是合成塑料、合成橡胶和合成纤维的基本原料，是化学工业和轻纺工业发展的基础。世界石油总产量的 10% 左右用于生产有机化工原料。随着石油化工的发展，用于乙烯和芳烃生产的轻油需求量也将大量增加。

随着人类对石油的不断勘探开发，石油探明储量在不断增加，截至 2002 年，全世界累积探明储量为 1427 亿吨。世界探明石油储采比为 40.6 年，潜在储量为 942 亿吨，尚够开采 65 年。世界主要地区石油储量见表 1-3，石油产量见表 1-4，石油消费量见表 1-5。

表 1-3 世界主要地区石油储量

地 区	2001 年/亿吨	2002 年/亿吨	2002 年占世界的 比例/%	储采比/年
北美	84	64	4.8	10.3
中南美	137	141	9.4	42.0
欧洲	115	133	9.3	17.0
前苏联	90	107	7.4	22.9
中东	934	934	65.4	92.0
非洲	102	103	7.4	27.3
亚太	59	52	3.7	13.7
全世界总计	1430	1427	100	40.6
其中:				
经贸合作组织	115	94	6.9	9.7
欧佩克	1115	1119	78.2	82.0
非欧佩克	226	201	14.4	11.9

表 1-4 世界主要地区石油产量

(Mt)

地 区	1990 年	1995 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年	2002 年	比例/%
北美	655.6	646.0	666.7	638.8	650.8	653.3	664.4	18.68
中南美	228.4	292.8	351.5	344.6	349.8	342.8	335.7	9.1
欧洲	217.5	669.6	686.0	699.2	724.6	746.7	784.2	22.0
前苏联	570.5	358.4	362.5	369.9	393.3	424.5	464.6	13.1
中东	851.6	976.7	1100.8	1054.8	1121.9	1085.6	1014.6	28.5
非洲	318.4	339.3	363.7	359.9	371.3	373.3	376.4	10.6
亚太	325.1	353.1	370.2	364.4	382.9	378.9	381.4	10.7
全世界总计	3167.2	3277.5	3538.8	3461.7	3601.3	3580.6	3556.8	
其中:								
经合组织	891.8	974.8	1011.2	986.5	1011.3	1001.4	1009.7	28.4
欧佩克	1190.5	1335.9	1499.4	1425.2	1506.0	1458.1	1364.2	38.4
非欧佩克	1406.9	1583.2	1676.9	1666.6	1702.0	1698.0	1728.1	48.6

表 1-5 世界主要地区石油消费量

(Mt)

地 区	1990 年	1995 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年	2002 年	比例/%
北美	929.3	958.9	1031.7	1056.9	1069.8	1068.2	1064.9	30.2
中南美	166.8	193.7	219.6	218.9	218.3	218.8	214.8	6.1
欧洲	710.4	940.0	942.3	936.3	9237.1	930.5	925.2	26.3
前苏联	418.7	217.0	180.8	177.4	170.8	167.4	168.3	4.8
中东	164.7	193.4	202.0	206.7	208.3	206.4	207.4	5.9
非洲	93.8	103.7	112.5	115.1	115.9	116.5	118.6	3.4
亚太	656.4	855.3	903.6	946.5	978.1	976.7	991.6	28.1
全世界总计	3140.2	3245.0	3411.7	3480.4	3517.5	3517.1	3522.5	100

综上所述,石油仍将是世界第一能源,是化学工业原料的主要来源,所以炼油工业不仅会继续生存,还会进一步发展。未来石油炼制工业在国民经济和国防中仍将占有重要地位。

二、我国石油工业的发展概况

我国是最早发现和使用石油的国家之一。早在 3000 多年以前的西周时期已经发现石油,在《易经》中留有“泽中有火”的记载。虽然我国发现和应用石油最早,但近代石油工业起步较晚,大量进口石油产品。1949 年全国解放时,我国仅延长、玉门、独山子等地有小型炼油厂,加工当地产的天然石油。东北地区的大连、锦西建有 1500kt/a 处理进口天然石油装置,在抚顺等地建有部分人造石油装置。到 1948 年为止,全国累计生产石油仅 3.08Mt。

全国解放以后石油工业得到了飞速的发展,大体发展经历了四个阶段,一是探索成长阶段(20 世纪 50 年代):1958 年,我国建立第一座现代化的处理量为 $100 \times 10^4 \text{t/a}$ 的炼油厂,并于 1959 年发现了有重要标志性的大庆油田;二是快速发展阶段(20 世纪 60~70 年代):主要是 1965 年结束对进口石油的依赖,实现自给,还相继发现并建成了胜利、大港、长庆等一批油气田,全国原油产量迅猛增长,1978 年突破 1 亿吨大关,我国从此进入世界主要产油大国行列。掌握了原油常减压蒸馏、延迟焦化、催化裂化、加氢裂化、催化重整、溶剂精制、脱蜡等炼油技术;三是稳步发展阶段(20 世纪 80 年代):这一阶段石油工业的主要任务是稳定 1 亿吨原油产量。这十年间我国探明的石油储量和建成的原油生产能力相当于前 30 年的总和,油气总产量相当于前 30 年的 1.6 倍。石油炼制技术进入了一个崭新的发展阶段,基本依靠自主开发的技术和装备建设了我国的炼油工业;四是战略转移阶段(20 世纪 90 年代至今):90 年代初我国提出了稳定东部、发展西部、开发海洋、开拓国际的战略方针,东部油田成功实现高产稳产,特别是大庆油田连续 27 年原油产量超过 5000 万吨,创造了世界奇迹;西部和海上油田、海外石油项目正在成为符合中国现实的油气资源战略接替区。在炼油技术方面先后开发成功包括重油催化裂化、加氢裂化、加氢精制、渣油加氢处理、加氢改质等一系列有特色的成套技术,取得了一批重大的工业化成果。其中重油催化裂化和渣油加氢处理技术达到国际先进水平。表 1-6 为中国历年原油产量和加工量。目前,我国原油加工能力居世界第二位,炼油技术水平也已进入世界先进行列。

表 1-6 中国历年原油产量及加工量

(kt/a)

年 份	原油产量	原油加工量	年 份	原油产量	原油加工量
1943	321	—	1978	104000	70691
1949	70	116	1985	124800	84502
1952	435	533	1988	137000	92700
1957	1458	1736	1997	160000	—
1965	11315	10831	2002	170000	2.52
1973	50000	—	2003	—	2.43

随着中国人口持续增长和经济高速发展，对石油消费产生持久性的巨大需求，中国已成为世界第二石油能源消费大国。能源消费增长量占全球一次能源消费增长总量的 68.50%，石油消费增长 5.8%。我国分别于 1993 年和 1996 年成为石油制品和原油纯进口国，2003 年我国进口石油 9112 万吨。专家预测 2010~2020 年中国石油消费量为 2.7~4.0 亿吨，如表 1-7 所示。

表 1-7 中国 2010~2020 年石油供需平衡表

项 目 \ 年 份	2010	2015	2020
石油需求量/亿吨	3.1	3.5	4.0
国内原油供应量/亿吨	1.7~1.9	1.8~2.0	1.7~1.9
缺口量/亿吨	1.3	1.6	2.2
进口依存度/%	41.9	45.7	55.0

经过半个世纪的发展，我国已经建成较为完整的炼油工业和石化工业体系，培养了一支经验丰富、实力雄厚、专业配套、水平较高的科技队伍，具备较强的技术开发能力和科技创新能力。但我国炼油与石化工业还面临一些问题和挑战。

(1) 工厂规模偏小。2003 年全世界炼油厂平均规模约 572 万吨/年，我国炼厂平均规模仅 249 万吨/年。

(2) 开工负荷率偏低。2003 年我国原油加工负荷只有 80.0%，世界平均水平为 82.7%，美国为 89.1%，日本为 84.4%，中东为 91%。加工负荷低使资源利用率低，装置消耗高，技术经济指标落后。

(3) 资源浪费严重。2003 年全国 100 万吨/年以下小炼油厂消耗石油资源约 2000 多万吨。这些炼厂产品质量差，轻油收率低，“三废”排放大，对环境污染严重。

第二章 石油及其产品的组成和性质

第一节 石油的一般性状及化学组成

一、石油的一般性状、元素组成、馏分组成

(一) 石油的一般性状

石油是一种主要由碳氢化合物组成的复杂混合物。世界各油区所产石油的性质、外观都有不同程度的差异。大部分石油是暗色的，通常呈黑色、褐色或浅黄色。石油在常温下多为流动或半流动的粘稠液体。相对密度在 0.8~0.98 之间，个别原油如伊朗某石油相对密度高达 1.016，美国加利福尼亚州的石油相对密度低到 0.707。重质原油的相对密度一般大于 0.93，而且粘度较高，这类原油蕴藏也较丰富。轻质原油的相对密度一般小于 0.80，特点是相对密度小、轻油收率高、渣油含量少，这类原油目前的探明储量较少。我国主要油区原油的相对密度多在 0.85~0.95 之间，凝点及蜡含量较高、庚烷沥青质含量较低，属偏重的常规原油。

许多石油含有一些有臭味的硫化物，有浓烈的特殊气味。我国原油一般含硫量都较低，一般都在 0.5% 以下，只有胜利原油、新疆塔河原油和孤岛原油含硫量较高。表 2-1 为我国主要原油的一般性质。

表 2-1 我国主要原油的一般性质

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

(二) 石油的元素组成

石油的组成虽然极其复杂，并且世界各油区所产的石油，甚至同一油区不同油层和油井所产的石油，在组成和性质上也可能有很大差别。但石油中的元素并不是很多，基本上是由碳、氢、硫、氮、氧五种元素所组成。所以，人们研究石油的化学组成，都是首先研究石油的元素组成。表 2-2 是某些原油的元素组成。

从表 2-2 可以看出，组成石油的主要元素是碳、氢、硫、氮、氧，最主要的元素是碳和氢。碳氢两种元素占 96%~99%，其中碳占 83%~87%，氢占 11%~14%。其余的硫、氮、氧和微量元素总含量不超过 1%~4%。少数石油中的硫含量较高，如墨西哥原油

含硫 3.6% ~ 5.3%，委内瑞拉石油含硫高达 5.5%。大多数石油含氮很少，约千分之几到万分之几，但也有个别石油如阿尔及利亚石油及美国加利福尼亚石油，含氮量高达 1.4% ~ 2.2%。

表 2-2 某些原油的元素组成

原油名称	C/%	H/%	S/%	N/%	O/%	(C+H)/%	H/C(原子比)
大庆	85.87	13.73	0.10	0.16	—	99.60	1.90
胜利	86.26	12.20	0.80	0.41	—	98.46	1.68
大港	85.67	13.40	0.12	0.23	—	99.07	1.86
孤岛	85.12	11.61	2.09	0.43	—	96.73	1.62
辽河	85.86	12.65	—	—	—	98.51	1.75
塔里木	84.9	12.5	0.701	0.284	—	97.4	—
伊朗(轻质)	85.14	13.13	—	—	—	98.27	1.84
美国(堪萨斯)	84.20	13.00	1.90	0.45	—	97.20	1.84
前苏联(杜依玛兹)	83.90	12.30	2.67	0.33	—	96.20	1.75
墨西哥	84.20	11.40	3.60	—	—	—	—

除碳、氢、硫、氮、氧 5 种主要元素外，在石油中还发现氯、碘、磷、砷、硅等微量非金属元素和铁、钒、镍、铜、铅、钙、钠、镁、钛、钴、锌等微量金属元素。这些微量元素在石油中的含量极低，但对石油加工过程，特别是对催化加工过程影响很大。

石油中的各种元素不是以单质存在，而是以碳氢化合物的衍生物形态存在。

(三) 石油的馏分组成

石油是一种多组分的复杂混合物，沸点范围从常温一直到 500℃ 以上。研究石油以及将石油加工成产品，都须先将石油进行分馏，获得各种沸点范围相对较窄的石油馏分。分馏就是根据各组分沸点的差别，将石油切割为若干个馏分。馏分就是一定沸点范围的分馏馏出物。例如 < 200℃ 馏分，200 ~ 350℃ 馏分等等。馏分的沸点范围简称为馏程或沸程。

馏分常冠以石油产品的名称，例如汽油馏分、煤油馏分、柴油馏分、润滑油馏分等，但馏分并不就是石油产品。因为馏分并没有满足石油产品规格的要求，还需将馏分进一步加工才能成为石油产品。

原油直接分馏得到的馏分称为直馏馏分。直馏馏分基本上不含不饱和烃，基本保留石油原来的性质。一般把原油中从常压蒸馏开始馏出的温度(初馏点)到 200℃(或 180℃)的轻馏分称为汽油馏分(也称石油脑油馏分)，常压蒸馏 200(或 180) ~ 350℃ 的中间馏分称为煤柴油馏分或称常压瓦斯油(简称 AGO)。由于原油从 350℃ 开始有明显的分解现象，所以对于沸点高于 350℃ 的馏分，需在减压下进行蒸馏，在减压下蒸出馏分的沸点再换算成常压沸点。一般将相当于常压下 350 ~ 500℃ 的高沸点馏分称为减压馏分或称润滑油馏分或称减压瓦斯油(简称 VGO)；而减压蒸馏后残留的 > 500℃ 的馏分称为减压渣油(简称 VR)；将常压蒸馏 > 350℃ 的馏分称为常压渣油或常压重油(简称 AR)。表 2-3 是国内外某些原油的馏分组成。

我国原油馏分组成的一个特点是 VR 的含量都较高，< 200℃ 的汽油馏分含量较少。

表 2-3 国内外某些原油的馏分组成

原油名称	馏分组成/%			
	初馏点 ~ 200℃	200 ~ 350℃	350 ~ 500℃	> 500℃
大庆	11.5	19.7	26.0	42.8
胜利	7.6	17.5	27.5	47.4
孤岛	6.1	14.9	27.2	51.8
辽河	9.4	21.5	29.2	39.9
华北	6.1	19.9	34.9	39.1
中原	19.4	25.1	23.2	32.3
塔里木	20.71	28.07	22.37	28.85
塔河	11.97	19.46	23.42	45.15
沙特(轻质)	23.3	26.3	25.1	25.3
沙特(混合)	20.7	24.5	23.2	31.6
英国(北海)	29.0	27.6	25.4	18.0

二、石油及石油馏分的烃类组成

(一) 石油的烃类组成

石油中的烃类包括烷烃、环烷烃、芳烃。石油中一般不含烯烃和炔烃，二次加工产物中常含有一定数量的烯烃。

1. 烷烃

烷烃是组成石油的基本组分之一。某些石油中烷烃含量高达 50% ~ 70%。也有一些石油的烷烃含量较低，只有 10% ~ 15%。石油中的烷烃包括正构烷烃和异构烷烃。烷烃存在于石油整个沸点范围中，但随着馏分沸点升高，烷烃含量逐渐减少，馏出温度接近 500℃ 时，烷烃含量降到 5% ~ 19% 或更低。我国石油的烷烃含量一般较高。

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

$C_1 \sim C_4$ 的气态烷烃主要存在于石油气体中。石油气体因其来源不同，可分为天然气和石油炼厂气两类。天然气是指埋藏于地层中自然形成的气体。主要成分是甲烷，其含量大约为 93% ~ 99%，还含有少量的乙烷、丙烷、丁烷以及氮气、硫化氢和二氧化碳等，甚至还含有少量低沸点的液态烃。炼厂气是石油加工过程中产生的，主要含有气态烷烃以及烯烃、氢气、硫化氢等。石油气通常含有少量易挥发的液态烃蒸汽，液态烃含量低于 $100\text{g}/\text{m}^3$ 的石油气称为干气，含量高于 $100\text{g}/\text{m}^3$ 的石油气称为湿气。

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

C_{16} 以上的正构烷烃以及某些大分子量的异构烷烃、环烷烃、芳烃，一般多以溶解状态存在于石油中，当温度降低时就会有一部分结晶析出，称之为蜡。按其结晶形状及来源不同，蜡又分为石蜡和微晶蜡。石蜡是从柴油及减压馏分油中分离出来的，晶形较大并呈板状；微晶蜡从减压渣油中分离出来的，晶形呈细微状，也称地蜡。熔点在 40℃ 以下的 C_{10} 到 C_{18} 的各种正构烷烃组成的混合物称为液体石蜡。

石蜡主要由正构烷烃组成，碳原子数为 17 ~ 35，平均相对分子质量为 300 ~ 450，熔点 30 ~ 70℃，主要分布在柴油和轻质润滑油馏分中；微晶蜡主要由环状烃组成，碳原子数为 35 ~ 60，平均相对分子质量为 500 ~ 800，熔点 70 ~ 95℃，主要分布在重质润滑油馏分及渣

油中。

蜡对油品的低温流动性影响很大，影响油品的使用性能，但蜡又是很重要的石油产品。石油加工过程中，将蜡从油品中分离出来，改善油品的低温流动性，又使蜡得到充分利用。

烷烃的化学性质较安定，但在加热或催化剂以及光的作用下，会发生氧化、卤化、硝化、热分解以及催化脱氢、异构化等反应。

2. 环烷烃

环烷烃是环状的饱和烃，也是石油的主要组分之一，含量仅次于烷烃。石油中的环烷烃主要是环戊烷和环己烷的同系物。环烷烃有单环、双环和多环，有的还含有芳香环。环烷烃大多含有长短不等的烷基侧链。

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

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

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

3. 芳烃

芳烃是含有苯环结构的烃类，也是石油的主要组分之一。芳烃有单环、双环和多环，在石油中的含量通常比烷烃和环烷烃少。芳烃也大多含有长短不等的烷基侧链。有些多环芳烃具有荧光，这是有些油品能发出荧光的原因。

芳烃在石油馏分中的含量随馏分沸点的升高而增多。汽油馏分中主要含单环芳烃，煤油、柴油以及减压馏分油中都含有单环芳烃，只是随着馏分沸点的升高，侧链数目及侧链长度均增加。双环和三环芳烃存在于煤油、柴油及更高沸点馏分中。稠环芳烃主要存在于减压渣油中，其中多数含有S、N、O等杂原子，属非烃类。

芳烃可与硫酸等强酸发生化学反应，例如苯及其同系物与硫酸作用生成苯磺酸，这一方法可从油品中分离芳烃，也可用于油品精制和石油馏分的族组成分析。芳烃与烯烃可进行烷基化反应，生产石油化工原料(如烷基苯)。芳烃被氧化生成醛和酸，进一步氧化可生成胶状物质。芳烃在镍等催化剂作用下，可进行加氢。

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

(二) 石油及石油馏分烃类组成表示法

石油及石油馏分中的烃类组成可用以下三种方法表示。

1. 单体烃组成

单体烃组成是表明石油及石油馏分中每一个单体化合物的含量。单体烃组成要求提供石油馏分中每一种烃含量的数据。由于石油及其馏分中的单体化合物的数目十分繁多，随着馏分变重，单体化合物的种类和数目也就愈多，分离和鉴定各种单体化合物也就愈困难。所以单体烃组成表示法目前一般只用于说明石油气及汽油馏分的烃类组成。

2. 族组成


“族”是指化学结构相似的一类化合物。族组成表示法是以石油馏分中各族烃相对含量的

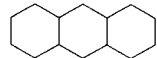
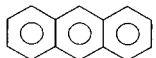
组成数据来表示。这种方法简单而实用。至于分为哪些族则取决于分析方法以及实际应用的需要。一般对汽油馏分的分析以烷烃、环烷烃、芳香烃这三族烃的含量表示。如果对裂化汽油进行分析，则需增加一项不饱和烃。如果对汽油馏分要求分析更细致些，则可将烷烃再分成正构烷烃和异构烷烃，将环烷烃分成环己烷系和环戊烷系等。煤油、柴油及减压馏分油，若采用液相色谱分析通常是以饱和烃(烷烃加环烷烃)、轻芳烃(单环芳烃)、中芳烃(双环芳烃)、重芳烃(多环芳烃)及非烃组分等项目来表示。若采用质谱分析，则族组成可以烷烃(正构烷烃、异构烷烃)、环烷烃(一环、二环、多环环烷烃)、芳香烃(一环、二环及多环芳香烃)和非烃化合物等项目来表示。

对于减压渣油，目前一般是分成饱和分、芳香分、胶质、沥青质四个组分。

3. 结构族组成

高沸点石油馏分及减压渣油中的烃类分子数目繁多。分子结构也十分复杂，往往在一个分子中同时含有芳香环、环烷环及相当长度和数目的烷基侧链。用单体烃组成表示已不可能，若按族组成表示法，也很难准确说明它们究竟属于哪一类烃，它们是混合烃类型的结构。此时就用结构族组成来表示它们的化学组成。

烃类结构族组成概念，就是把分子结构复杂的烃类，例如把化合物  $C_{10}H_{21}$ 看作是由烷基、环烷基和芳香基这三种结构单元所组成。石油馏分也可以看作是由这三种结构单元组成，把整个馏分当作一个平均分子。结构族组成就是确定复杂分子混合物中这三种结构单元的含量，用石油馏分这个“平均分子”中的总环数(R_T)、芳香环数(R_A)、环烷环数(R_N)以及芳香环上的碳原子占分子总碳原子的百分数($\%C_A$)、环烷环上的碳原子占分子总碳原子的百分数($\%C_N$)和烷基侧链上的碳原子占分子总碳原子的百分数($\%C_P$)来表示。

用上述六个结构参数，即 $\%C_A$ 、 $\%C_N$ 、 $\%C_P$ 和 R_T 、 R_A 、 R_N ，就可对石油馏分的结构族组成进行描述。例如，若有三个化合物所构成的混合物，其中每个化合物所占的摩尔分数为： $C_{15}H_{32}$ (30%)， (30%)， (40%)。该混合物可以看成是具有下列结构参数的平均分子所组成。碳原子数 $C = 15 \times 30\% + 14 \times 30\% + 14 \times 40\% = 14.3$ ，其中： $\%C_P = 15 \times 30\% / 14.3 = 31.47\%$ ， $\%C_N = 14 \times 30\% / 14.3 = 29.37\%$ ， $\%C_A = 14 \times 40\% / 14.3 = 39.16\%$ ， $R_A = 3 \times 40\% = 1.2$ ， $R_N = 3 \times 30\% = 0.9$ ， $R_T = 1.2 + 0.9 = 2.1$ 。

(三) 汽油馏分的烃类组成

1. 直馏汽油馏分的单体烃组成

石油直接蒸馏所得到的汽油称为直馏汽油。表 2-4 是四种原油直馏汽油中的主要单体烃。

表 2-4 四种原油直馏汽油中的主要单体烃及其质量分数

烃类	单体烃名称	大庆 60~145℃	大港 60~153℃	胜利 初馏~130℃	任丘 初馏~130℃
正构烷烃/%	正戊烷	0.09	0.39	2.89	5.58
	正己烷	6.33	2.04	6.37	8.91
	正庚烷	13.93	4.42	8.77	8.34
	正辛烷	15.39	8.69	5.40	5.66
	正壬烷	2.17	4.78	—	1.39
	五种正构烷烃总量	37.91	20.32	23.43	29.88

续表

烃类	单体烃名称	大庆 60~145℃	大港 60~153℃	胜利 初馏~130℃	任丘 初馏~130℃
异构烷烃/%	2-甲基戊烷	1.32 ^①	0.77	3.67	5.08
	3-甲基戊烷	0.76	0.67	2.68	3.13
	2-甲基己烷	1.40	1.09	2.73	2.57
	3-甲基己烷	1.83	1.25	3.06	2.60
	2-甲基庚烷	2.75	2.38	3.04	3.58
	五种异构烷烃总量	8.06	6.16	15.18	16.96
环烷烃/%	甲基环戊烷	2.72 ^②	2.08	6.21 ^②	4.26
	环己烷	4.75	2.57	4.35	2.60
	甲基环己烷	11.43 ^③	9.18	9.12 ^③	5.72
	1-顺-3-二甲苯环己烷	3.66	4.62	2.88 ^④	2.69
	1-反-4-二甲苯环己烷	—	—	—	—
	五种环烷烃总量	22.56	18.45	22.56	15.27
芳烃/%	苯	0.16	0.80	0.80	0.46
	甲苯	1.05	4.17 ^⑤	4.98	1.66
	对二甲苯	0.28	1.57	0.96	0.22
	间二甲苯	0.92 ^⑥	5.21 ^⑥	0.31	—
	邻二甲苯	0.47 ^⑦	0.86 ^⑦	0.38	—
	五种芳烃总量	2.88	12.61	7.43	2.34
单体烃个数		24	22	21	17
占汽油馏分/%		71.41	57.54	68.60	64.45

① 包括 2,3-二甲基丁烷。

② 包括 2,2-二甲基戊烷。

③ 包括 2,2,3,3-四甲基丁烷。

④ 包括 1,1-二甲苯环己烷。

⑤ 包括 3,3-二甲基己烷。

⑥ 包括 3,3,4-三甲基己烷。

⑦ 包括 2,2,4,5-四甲基己烷。

组成汽油馏分的单体烃数目繁多，如大庆原油 60~200℃直馏馏分已鉴定出 187 种单体烃，但各单体烃含量相差悬殊。从表 2-4 中所列数据可以看出，主要单体烃 20 种左右，含量占该直馏汽油馏分总量的一半以上。如大庆 60~145℃直馏汽油馏分中，只有 24 种主要单体烃，含量已占该馏分总重量的 71.41%；任丘原油初馏点~130℃汽油馏分中仅有 17 种主要单体烃，含量也占该馏分的 64.45%。大量研究表明，绝大多数石油的直馏汽油馏分中，都存在类似情况。这个重要事实，在实际应用上具有重要意义。

从表 2-4 中数据还可以看出，直馏汽油中 C₅~C₁₀的正构烷烃含量最高。异构烷烃中支链较少的含量较高；对同碳原子数的异构烷烃，含量随异构程度增加而减少。我国直馏汽油馏分中一般只含环戊环系和环己烷系两类化合物，环己烷系含量高于环戊烷系。在环己烷系中，甲基环己烷的含量最高。直馏汽油馏分中芳烃含量较少，尤其苯含量很低，甲苯和二甲苯的相对含量高些，在三种二甲苯异构体中以间二甲苯含量为最高。

2. 直馏汽油馏分的烃族组成

直馏汽油馏分的单体烃组成分析方法过于细致，较为快速而简便的族组成分析法更适于