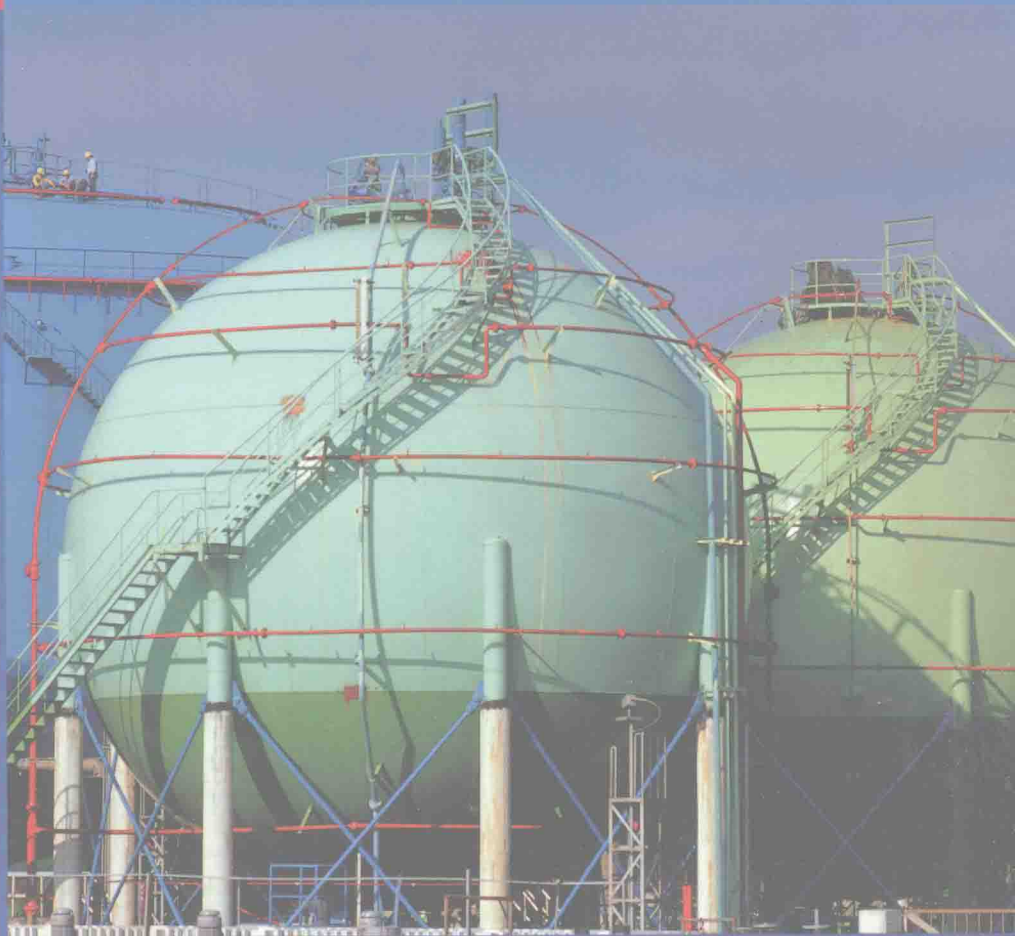




石油化工 生产技术

◎ 康明艳 主编



中央广播电视大学出版社

石油化工生产技术

康明艳 主编

中央广播电视大学出版社 · 北京

图书在版编目 (CIP) 数据

石油化工生产技术/康明艳主编. —北京: 中央广播电视大学出版社, 2014. 1

ISBN 978 - 7 - 304 - 06445 - 7

I. ①石… II. ①康… III. ①石油化工—生产技术
IV. ①TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 018884 号

版权所有, 翻印必究。

石油化工生产技术

SHIYOU HUAGONG SHENGCHAN JISHU

康明艳 主编

出版·发行: 中央广播电视大学出版社

电话: 营销中心 010 - 58840200

总编室 010 - 68182524

网址: <http://www.crtvup.com.cn>

地址: 北京市海淀区西四环中路 45 号

邮编: 100039

经销: 新华书店北京发行所

策划编辑: 李永强

责任校对: 王 亚

责任编辑: 秦 莹

责任印制: 赵联生

印刷: 北京市全海印刷厂

印数: 0001 ~ 2000

版本: 2014 年 1 月第 1 版

2014 年 1 月第 1 次印刷

开本: 787 × 1092 1/16

印张: 15.5 字数: 343 千字

书号: ISBN 978 - 7 - 304 - 06445 - 7

定价: 27.00 元

(如有缺页或倒装, 本社负责退换)

Preface

前言

本书是根据国家开放大学开放教育应用化工技术专业“石油化工生产技术”课程的大纲和一体化设计方案的要求编写的，同时也适用于远程高等教育和自学人员及相关化工技术人员学习使用。

在本书编写过程中力求以理论知识“必需、够用”为度，突出重点，加强基础，剔除烦琐的理论计算、过深理论的分析 and 阐述，重视基础知识的学习和应用能力的培养，在知识内容的选取上力求反映时代特色和科学技术的进步。本课程实践性很强，实训内容与教材主体内容紧密衔接，力求做到理论联系实际。在实训内容的选取上旨在培养学生掌握实训的基本知识、基本操作、基本技能，在实训过程中使学生建立“安全、节能、环保与质量意识”的生产理念，培养学生具备实事求是的科学作风、严谨的科学态度，良好的职业道德。在实训内容的选取上还注意与学生将来考取“油品分析工”职业资格紧密挂钩。本教材为学生将来从事有关石油化工生产的工作以及取得“油品分析工”职业资格打下了坚实的基础。

为了适应国家开放大学远程教学的特点，便于学生自学，本教材在每章之前有该章的学习指导，指明本章的理论要求和能力要求，让学生在学习之前有明确的目的性；每章之后有本章小结，总结本章的知识重点；学生在学完本章内容以后可以通过习题检验学习效果。

本书共分8章。天津渤海职业技术学院副教授康明艳编写第1章、第2章和第5章，天津渤海职业技术学院副教授桑红源编写第3章和第4章，天津渤海职业技术学院副教授李文彬编写第6章和第7章，天津渤海职业技术学院讲师佟超编写第8章。全书由康明艳老师和佟超老师统稿，天津渤海职业技术学院教授杨永杰院长担任主审，并提出了宝贵的修改意见，编者谨此表示感谢。

由于编者的水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者
2013年5月

Contents

目 录

1 石油及其产品的性质	1
1.1 概述	1
1.2 原油及其产品的组成和性质	3
1.3 石油产品的分类和石油产品的使用要求	21
1.4 炼油厂的构成和工艺流程	36
本章小结	39
习题	39
2 原油评价与原油蒸馏	41
2.1 原油分类与原油评价	41
2.2 原油蒸馏与精馏原理	51
2.3 原油预处理	57
2.4 原油常减压蒸馏工艺	60
2.5 原油常减压蒸馏装置的操作	72
2.6 蒸馏装置的能耗及节能	83
2.7 原油分馏塔的工艺计算	85
本章小结	86
习题	87
3 热加工过程	88
3.1 概述	88
3.2 减黏裂化	91
3.3 焦炭化	94
本章小结	98
习题	99



4	催化裂化	100
4.1	概述	100
4.2	催化裂化的反应原理	104
4.3	催化裂化催化剂	109
4.4	催化裂化工艺流程	114
4.5	催化裂化装置的主要设备	118
4.6	催化裂化工艺主要操作条件分析	123
4.7	催化裂化反应—再生系统主要操作技术及典型故障分析	127
4.8	催化裂化反应—再生系统主要工艺计算简介	131
4.9	催化裂化新工艺简介	132
	本章小结	138
	习题	138
5	催化加氢	140
5.1	概述	140
5.2	催化加氢反应	143
5.3	催化加氢工艺流程	156
5.4	催化加氢过程的操作条件分析	166
	本章小结	170
	习题	170
6	催化重整	171
6.1	概述	171
6.2	催化重整的化学反应	173
6.3	催化重整催化剂	176
6.4	催化重整原料的选择和预处理	186
6.5	催化重整工艺过程	190
6.6	芳烃抽提和精馏	197
	本章小结	204
	习题	205
7	石油气体加工	206
7.1	气体精制	206

7.2 气体分馏	209
7.3 烷基化	210
7.4 叠合	212
7.5 甲基叔丁基醚工艺	215
本章小结	217
习题	217
8 矿物润滑油基础油的生产	218
8.1 溶剂脱沥青	219
8.2 溶剂精制	222
8.3 溶剂脱蜡	231
本章小结	238
习题	238
参考文献	239

1 石油及其产品的性质

学习指导

通过本章的学习，从理论上要求学生了解石油的一般性状、元素组成、烃类组成、馏分组成和非烃类组成；了解各类型发动机的工作原理；熟悉石油及其产品的一般物理性质；初步掌握我国石油的主要特点；掌握汽油、柴油、航空煤油等石油燃料的性能指标，使用要求，产品质量标准等；了解炼油装置的构成和炼油厂的工艺流程。

从能力上，要求学生能根据各类石油及产品评价的物性数据，分析归纳出原油及其石油产品各自的特点并根据原油特点确定不同原油的加工方案；能分析石油及其产品中各种元素、烃类或非烃类化合物的存在对其产品质量或加工过程的影响；能根据石油燃料产品的质量分析相应发动机的工作状况。

1.1 概 述

1.1.1 石油加工的概念

石油是一种从地下深处开采出来的呈黄色、褐色甚至黑色的可燃性黏稠液体，是由动物在地下经过漫长的地球化学演化而形成的以烃类为主的复杂混合物。

石油的生成过程：陆地上的动物死亡后，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，有机淤泥沉积下来，并与空气隔绝。在隔绝空气的条件下，有机淤泥中的有机物质发生复杂的物理变化和化学变化，逐渐演变为石油。

石油是指天然存在于地下储层中，以气态、液态和固态的烃类为主的复杂混合物。原油是指在天然地下储层中以液态存在的、在常温常压下仍为液体的石油。天然气是指在天然地下储层中以气态存在的、在常温常压下仍为气体的石油。因此，我们通常所说的石油不等于原油，石油包括了原油和天然气等，本书中提到的石油炼制的原料均为原油。

石油加工是指将原油经过分离和反应，生产燃料油（如汽油、航空煤油、柴油、重质燃料油、液化燃料气等）、润滑油、化工原料（如苯、甲苯、二甲苯等）及其他石油产品（如沥青、石蜡等）的过程。通常，习惯上把原油的常减压蒸馏过程称为原油的一次加工，

把以一次加工过程得到的产品作为原料的催化裂化、加氢裂化和焦化等破坏性加工过程称为原油的二次加工，把以二次加工过程的产物作为原料的化工过程称为三次加工。

1.1.2 石油加工工业在国民经济中的地位

石油作为重要的能源和优质的化工原料，被称为“工业的血液”。石油加工的产品燃料油是许多重要运输工具的动力，而润滑油则是一切转动机器必不可少的润滑剂。石油产品经过进一步加工而成的三烯、三苯、乙炔、萘等，是合成树脂、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。

石油加工工业被认为是国民经济的支柱产业之一。石油加工产品作为能源与国防、交通运输、农业、电力、航天，内燃机制造等部门息息相关；作为化工原料直接涉及国民经济的各个领域，深入到人民的衣、食、住、行等各个环节之中。

1.1.3 石油加工工业的发展概况

石油炼制工业的建立可追溯到 19 世纪末，20 世纪四五十年代形成了现代炼油工业。1823 年，俄国杜比宁兄弟建立了第一座釜式蒸馏炼油厂。1860 年，美国西利曼（B. Siliman）建立了原油分馏装置，形成了炼油工业的雏形，主要产品为灯用煤油。

19 世纪末随着内燃机的问世，仅靠原油的蒸馏得到的汽油和柴油已不能满足需求，于是诞生了以增产汽油、柴油为目的，综合利用原油各种成分的原油二次加工工艺。

20 世纪 50 年代以后，石油炼制为化工产品的发展提供了大量原料，形成了现代的石油化学工业。

中国的石油炼制工业起步较晚，1907 年在陕西延长建立了石油官矿局炼油房。1958 年，在兰州建立了我国第一座现代化的处理量为 100×10^4 t/a 的燃料—润滑油型炼油厂。20 世纪 60 年代，在大庆油田的发现和开发的带动下，我国炼油工业迅速发展。21 世纪我国选择在市场潜力大和地域条件好的区域建立了包括茂名、镇海、齐鲁、南京和福建在内的五大炼油基地。

炼油技术的发展大体上经历了以下几个发展阶段。炼油技术发展的第一个阶段的主要产品为灯用煤油，依靠的主要加工手段为简单釜式蒸馏。炼油技术发展的第二个阶段为热加工阶段，为了满足内燃机的出现对汽柴油产品需求的增加，由重油生产汽油的热裂化技术应运而生。炼油技术发展的第三个阶段为催化裂化技术的出现和发展。炼油技术发展的第四个阶段为催化重整的出现。20 世纪 50 年代为了提高汽油产品的质量（抗爆性），出现了催化铂重整技术。由于催化重整产出廉价的副产氢气，故促进了加氢技术的发展。炼油技术发展的第五个阶段为分子筛催化剂的出现。20 世纪 60 年代，分子筛催化剂出现并首先在催化裂化过程中大规模地使用，催化裂化技术发生了革命性的变革。20 世纪 70 年代，计算机技术、过程系统优化技术等也在炼油工业中也得到了广泛的应用。随着石油工业的发展，环境保护对炼油技术提出越来越多的要求，同时原油质量变差，使得炼油工业发展的主要方向为建立大



型的石油化工基地,在满足安全、环保和节能要求的前提下,提高装置加工高硫、重质油的灵活性。

1.1.4 石油化工生产技术课程的学习

1. 课程特点

石油化工本质上是化学工程在炼油技术中的应用。石油化工生产技术课程作为一门专业课程,有以下两个重要特点:

① 石油化工研究的对象是原油和石油产品,它们都是复杂的混合物。而传统的化学和化学工程研究的对象是纯物质或有限组分数的混合物,在利用化学基本理论处理石油化工的具体问题时,必须不同程度地依据经验、有条件性地进行适当的简化处理。

② 石油化工的主要任务是如何高效、合理地把原油加工成各种石油产品。现代炼油厂往往有多个石油化工生产装置,而每一个生产装置又是由多个单元过程所组成的。如何最优地把多个单元过程组合成一个生产过程,进而组合成一个总石油加工生产流程是石油化工研究的核心问题之一。因此,具备广泛的基础知识和综合分析问题的能力以及丰富的实践经验很有必要。

2. 课程学习方法

根据课程的内容和特点,学习本门课程应该注意以下几个方面。

(1) 学习时必须理论联系实际。学习任何一门工程性课程,理论联系实际都是一个十分重要的原则。理论联系实际体现在两个方面。一方面,对于课程中提到的实际经验、数据等要努力运用基本原理对其进行分析,从而较深入地了解实际经验和数据的本质或内在的规律;另一方面,在解决具体问题时,注意在基本原理的指导下结合实际经验和数据来考虑问题。对石油加工生产实际了解不多的同学,努力利用各种机会丰富自己对石油加工生产实践的感性认识会更有利于本课程的学习。

(2) 注重培养综合分析问题的能力。加强学习,丰富基础理论和基础知识是提高综合分析问题能力的基础。我们不仅要学习基础化学和化学工程等的基本理论知识,还要学习有关能量利用、系统优化、环境科学和技术经济等领域的理论知识。在课程的学习过程中,我们要善于运用这些基础知识对石油加工过程进行整体的、全面的分析,以提高实际的综合分析问题的能力。

1.2 原油及其产品的组成和性质

1.2.1 原油的一般性状及化学组成

1. 原油的外观性质

原油是以液态天然存在于地下储层中,在常温常压下也呈液态的以烃类为主的复杂混合



物，也是石油化工生产过程的基本原料。

原油的外观性质主要表现在原油的颜色、相对密度、流动性和气味上。表 1-1 列出了各类原油的主要外观性质。

表 1-1 各类原油的主要外观性质

性 状	影 响 因 素	常 规 原 油	特 殊 原 油	我 国 原 油
颜色	胶质和沥青质含量越多，原油的颜色越深	大部分原油是黑色的，也有暗绿或暗褐色的	显赤褐、浅黄色甚至无色	四川盆地：黄绿色。 玉门：黑褐色。 大庆：黑色
密度/ (g/cm ³)	胶质沥青质含量越多，原油的密度越大	0.80 ~ 0.98	高达 1.02 或低至 0.71	0.85 ~ 0.95，属于偏重的常规原油
流动性	常温下原油中含蜡量越少，原油的流动性越好	一般为流动或半流动状黏稠液体	固体或半固体	蜡含量和凝固点偏高，流动性差
气味	含硫量越高，臭味越浓	有不同程度的臭味		含硫相对较少，气味偏淡

通常原油是黑色、褐色或黄色的流动或半流动的黏稠液体，密度一般介于 0.80 ~ 0.98 g/cm³。由于世界各地所产的原油在化学组成上存在差异，因而其外观性质上也存在不同程度的差别。表 1-2 为我国几种原油的主要物理性质，表 1-3 为国外几种原油的主要物理性质。与国外原油相比，我国主要油区的原油的凝点及蜡含量较高、庚烷沥青质含量较低、密度大多介于 0.85 ~ 0.95 g/cm³，属于偏重的常规原油。

表 1-2 我国几种原油的主要物理性质

原油名称	大庆原油	胜利原油	孤岛原油	辽河原油	华北原油	中原原油	新疆吐哈原油	鲁宁管输原油
密度 (20℃)/ (g/cm ³)	0.855 4	0.900 5	0.949 5	0.920 4	0.883 7	0.846 6	0.819 7	0.893 7
运动黏度 (50℃)/ (mm ² /s)	20.19	83.36	333.7	109.0	57.1	10.32	2.72	37.8
凝点/℃	30	28	2	17(倾点)	36	33	16.5	26
蜡含量 (质量分数)	26.2%	14.6%	4.9%	9.5%	22.8%	19.7%	18.6%	15.3%
庚烷沥青质 (质量分数)	0	<1%	2.9%	0	<0.1%	0	0	0
残炭 (质量分数)	2.9%	6.4%	7.4%	6.8%	6.7%	3.8%	0.90%	5.5%
灰分 (质量分数)	0.002 7%	0.02%	0.096%	0.01%	0.009 7%	—	0.014%	—

续表

原油名称	大庆原油	胜利原油	孤岛原油	辽河原油	华北原油	中原原油	新疆吐哈原油	鲁宁管输原油
硫含量（质量分数）	0.10%	0.80%	2.09%	0.24%	0.31%	0.52%	0.03%	0.80%
氮含量（质量分数）	0.16%	0.41%	0.43%	0.40%	0.38%	0.17%	0.05%	0.29%
镍含量/($\mu\text{g/g}$)	3.1	26.0	21.1	32.5	15.0	3.3	0.50	12.3
钒含量/($\mu\text{g/g}$)	0.04	1.6	2.0	0.6	0.7	2.4	0.03	1.5

注：凝点是指油品在规定的试验条件下，被冷却的试样油面不再移动时的最高温度；倾点是指油品在规定的试验条件下，被冷却的试样能够流动的最低温度。单位都以℃表示。

表 1-3 国外几种原油的主要物理性质

原油名称	沙特原油（轻质）	沙特原油（中质）	沙特原油（轻重混）	伊朗原油（轻质）	科威特原油	阿联酋（穆尔班）原油	伊拉克原油	印尼（米纳斯）原油
密度（20℃）/ （ g/cm^3 ）	0.857 8	0.868 0	0.871 6	0.853 1	0.865 0	0.823 9	0.855 9	0.845 6
运动黏度（50℃）/ （ mm^2/s ）	5.88	9.04	9.17	4.91	7.31	2.55	6.50 （37.8℃）	13.4
凝点/℃	-24	-7	-25	-11	-20	-7	-15 （倾点）	34 （倾点）
蜡含量（质量分数）	3.36%	3.10%	4.24%	—	2.73%	5.16%	—	—
庚烷沥青质 （质量分数）	1.48%	1.84%	3.15%	0.64%	1.97%	0.36%	1.10%	0.28%
残炭（质量分数）	4.45%	5.67%	5.82%	4.28%	5.69%	1.96%	4.2%	2.8%
硫含量（质量分数）	1.19%	2.42%	2.55%	1.40%	2.30%	0.865%	1.95%	0.105%
氮含量（质量分数）	0.095%	0.12%	0.09%	0.125%	0.145%	—	0.10%	0.10%

不同油区所产的原油在组成和性质上差别很大，即使在同一油区不同油层和油井的原油在组成和性质上也可能有很大差别。

原油的外观性质与原油的化学组成有密切的关系，为了较深刻地认识原油，我们必须研究原油的化学组成。而化学组成的基础是元素组成，所以首先应考察原油的元素组成。

2. 原油的元素组成

表 1-4 是国内外典型原油的元素组成。

从表 1-4 可以看出，组成原油的主要元素是碳和氢，它们占原油质量的 95%~99%；其中碳为 83%~87%，氢为 11%~14%。大部分原油中含硫、氧、氮等元素，原油中硫、氧、氮的元素总含量为 1%~5%。少数石油中硫、氮、氧的含量较高，如墨西哥原油含硫量为

3.6%~5.3%，委内瑞拉原油的含硫量高达5.5%。大多数原油含氮量很少，约千分之几到万分之几，但个别原油，如阿尔及利亚原油及美国加利福尼亚原油的含氮量高达1.4%~2.2%。

表 1-4 国内外典型原油的元素组成

元素组成 原油名称	C (质量分数)	H (质量分数)	O* (质量分数)	N (质量分数)	S (质量分数)
大庆原油	85.74%	13.31%	—	0.15%	0.11%
胜利原油	86.28%	12.20%	—	0.41%	0.80%
克拉玛依原油	86.1%	13.3%	0.28%	0.25%	0.04%
孤岛原油	84.24%	11.74%	—	0.47%	2.20%
墨西哥原油	84.2%	11.4%	0.80%	—	3.6%
伊朗原油	85.4%	12.8%	0.74%	—	1.06%
印度尼西亚原油	85.5%	12.4%	0.68%	0.13%	0.35%

注：* 氧含量一般用差减法求得，仅供参考。

非碳氢元素在原油中的含量较少，但是这些非碳氢元素都是以碳氢化合物的衍生物形态存在于原油中，含有这些元素的化合物所占的比例远远高于非碳氢元素在原油中的含量。这些非碳氢元素的存在（尤其是微量金属元素中的 Ni、V），对于原油的性质、石油加工过程以及催化加工中的催化剂有很大影响，必须充分予以重视。

3. 原油的烃类组成

从化学组成来看，原油中主要含有烃类化合物和非烃类化合物。烃类化合物和非烃类化合物均存在于原油的各个馏分（某一温度范围内蒸馏出的馏出物）中，因原油的产地及种类不同，烃类化合物和非烃类化合物的相对含量差别很大。有的原油（尤其是轻质原油）中烃类化合物的含量可高于90%，但有的原油（尤其是重质原油）中烃类化合物的含量可低于50%。在同一原油中，随着馏分沸点范围的升高，馏分中的烃类化合物的含量降低而非烃类化合物的含量逐渐增加。在最轻的馏分中，非烃类化合物的含量很少，烃类化合物占绝大部分，即使从含硫原油得到的汽油馏分，烃类化合物的含量也可在98%~99%，反之，在高沸点的石油馏分中，尤其是在减压渣油中，烃类化合物的含量很低。

原油中的烃类化合物主要由烷烃、环烷烃和芳香烃以及在分子中兼有这三类烃结构的混合烃构成。下面着重讨论原油的烃类组成表示方法以及烃类在原油及其馏分中的分布。

（1）烃类类型及分布规律。原油及其馏分中所含有的烃类类型及其分布规律列于表1-5中。从表1-5中可以看出，随着原油馏分沸程的升高，正构烷烃和异构烷烃含量下降，单环环烷烃含量下降，单环芳烃变化不大，只是侧链变长，而多环环烷烃和多环芳烃含量上升。

（2）烃类的性质及用途。

① 在一般条件下，烷烃的化学性质很不活泼，不易与其他物质发生反应，但在特殊条

件下，烷烃也会发生氧化、卤化、硝化及热分解等反应。

表 1-5 原油及其馏分中的烃类分布

烃 类 类 型	结 构	特 征	分 布 规 律
烷 烃	正构烷烃（含量）	$C_1 \sim C_4$ 气态	$C_1 \sim C_4$ 为天然气和炼厂气的主要成分；
	异构烷烃（含量低，多带有两个或三个甲基）	$C_5 \sim C_{15}$ 液态 C_{16} 以上为固态	$C_5 \sim C_{10}$ 存在于汽油馏分中； $C_{11} \sim C_{15}$ 存在于煤油馏分中； C_{16} 以上烷烃多溶解于石油中
环 烷 烃（仅有五元、六元环）	环戊烷系（五碳环）	单环、双环及多环，以并联方式为主	汽油馏分中主要为单环环烷烃； 煤油、柴油馏分中含有单环、双环及三环环烷烃
	环己烷系（六碳环）		
芳 香 烃	单环芳烃	烷基芳烃	汽油馏分中主要含有单环芳烃；
	双环芳烃	并联多（萘系）、串联少	煤油、柴油及润滑油馏分中不仅含有单环芳烃，还含有双环及三环芳烃；
	三环稠合芳烃	菲系多于蒽系	高沸点馏分及残渣油中，除含有单环、
	四环稠合芳烃	蒾系等	双环芳烃外，主要含有三环及多环芳烃

② 环烷烃的化学性质与烷烃相近，比烷烃稍活泼，在一定条件下可以发生氧化、卤化、硝化和热分解等反应，环烷烃在一定条件下还能脱氢生成芳香烃。环烷烃的抗爆性较好、凝点低、有较好的润滑性能和黏温性，是汽油、喷气燃料及润滑油的良好组分。少环长侧链的环烷烃是润滑油的理想组分。

③ 芳香烃的化学性质较烷烃稍活泼，可与一些物质发生反应，但芳香烃中的苯环很稳定，强氧化剂也不能使其氧化，也不易起加成反应。在一定条件下，芳香烃上的侧链会被氧化成有机酸，这是油品（石油产品）氧化变质的重要原因之一。芳香烃在一定条件下还能进行加氢反应。芳香烃抗爆性很高，是汽油的良好组分，常作为提高汽油质量的调和剂；灯用煤油中含芳香烃多，点燃时会冒黑烟和使灯芯结焦，是有害组分；润滑油馏分中含有的多环短侧链芳香烃使润滑油的黏温特性变差，高温时易氧化生焦，因此润滑油精制时要设法除去润滑油馏分中的多环短侧链芳香烃。芳香烃用途很广泛，可作为炸药、染料、医药和合成橡胶等产品的原料，是重要的化工原料之一。

（3）烃类组成表示方法。要了解原油的烃类组成，必须首先了解烃类组成的表示方法。H/C 原子比是表征石油的平均化学结构的重要参数。但仅从元素组成来认识原油往往不能满足生产和科研上的要求。为了进一步认识原油的烃类组成，可以采用以下三种组成表示方法。

① 单体烃组成。单体烃组成是表明原油及其馏分中每一单体化合物的含量的。原油及其馏分中的单体化合物的数目繁多，而且随着原油馏分沸程的增高（或相对分子质量的增大），其单体化合物数目急剧增加。由于分析和分离手段有限，目前单体烃组成表示方法一般还只限于阐述石油气及原油低沸点馏分的组成时采用。目前，利用气相色谱技术已可分析

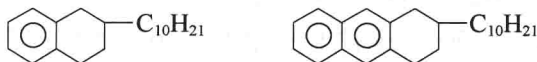
鉴定出汽油馏分中上百种单体化合物。

② 族组成。“族”是指化学结构相似的一类化合物。族组成的分析项目随着分析的产品中含有的组分不同而不同。汽油馏分的族组成通过分析烷烃、环烷烃、芳香烃的含量来表示。裂化汽油的族组成分析除了分析烷烃、环烷烃和芳香烃的含量外，需增加不饱和烃的含量分析。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，将环烷烃再分成环己烷系和环戊烷系等。

煤油、柴油及减压馏分的族组成分析，根据所用分析方法的不同，分析项目也有所不同。若采用液固色谱法，则族组成通常以饱和烃（烷烃和环烷烃）、轻芳香烃（单环芳烃）、中芳香烃（双环芳烃）、重芳香烃（多环芳烃）及非烃组分等的含量表示。若采用质谱分析法，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）和非烃化合物的含量表示。

减压渣油的族组成分析，通常用溶剂处理及液相色谱法将减压渣油分成饱和分、芳香分、胶质和沥青质四个组分，如有需要还可分别将芳香分及胶质进一步分离为轻、中、重芳香分及轻、中、重胶质等组分。

③ 结构族组成。高沸点馏分以及渣油中各种类型分子的数目繁多，不能用单体烃组成来表示，而且由于高沸点馏分及渣油的相对分子质量大，分子结构复杂，往往在一个分子中同时含有芳香环、环烷环以及相当长度和数目的烷基侧链。



例如，上图所示的化合物很难用族组成的概念来准确地描述它们究竟属于烷烃还是环烷烃或是芳香烃。虽然在液固色谱分析中将上述两种化合物归为单环芳烃和双环芳烃，但实际上它们是混合烃类型的结构。为了描述上述结构复杂的化合物，人们提出结构族组成的概念。按照烃类结构族组成的概念，烃类物质都是由烷基、环烷基和芳香基这三种结构单元所组成的。通过结构族组成分析，可确定复杂分子混合物中烷基、环烷基和芳香基的含量。

按照结构族组成概念，我们可以认为化合物是由芳香环、环烷环和烷基侧链三种结构单元组成的。这三种结构单元在分子中所占的份额可以用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。在上例中各种结构单元在分子中所占的份额为

$$\% C_A = \frac{6}{20} \times 100 = 30$$

$$\% C_N = \frac{4}{20} \times 100 = 20$$

$$\% C_P = \frac{10}{20} \times 100 = 50$$

除了上述三种碳原子分布百分数外，还可下列三种环的结构参数来表示：



分子中的总环数： $R_T = 2$ 。

分子中芳香环数： $R_A = 1$ 。

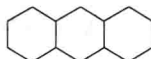
分子中环烷环数： $R_N = 1$ 。

采用上述六个结构参数即 $\%C_A$ 、 $\%C_N$ 、 $\%C_P$ 和 R_T 、 R_A 、 R_N ，就可对该烃分子的结构进行描述。

原油馏分中烃类的组成也可以用这种方法表示，只是在此处要将整个馏分（各种烃分子的混合物）当作一个平均分子看待，此时的 $\%C_A$ 、 $\%C_N$ 、 $\%C_P$ 和 R_T 、 R_A 、 R_N 都是对平均分子而言。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物质的量分数为



33.3%



33.3%



33.3%

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的，其中 $\%C_A$ 为32.6， $\%C_N$ 为32.6， $\%C_P$ 为34.8， R_T 为2.0， R_A 为1.0， R_N 为1.0。

4. 原油的非烃类组成

原油中的非烃类化合物主要是指含硫、氮和氧的化合物。这些元素在原油中的含量虽仅为1%~4%，但非烃化合物的含量可在20%以上。非烃化合物在原油馏分中的分布不均匀，大部分非烃类化合物集中在重质馏分和残渣油中。非烃化合物的存在对石油加工和石油产品使用性能的影响很大，石油加工中绝大多数精制过程都是为了除去这类非烃化合物。如果处理适当，综合利用，可变害为利，生产出一些重要的化工产品。例如，从石油气中脱硫的同时，可回收硫黄。

(1) 含硫化合物。硫是原油中常见的组成元素之一，不同的原油含硫量相差很大，从万分之几到百分之几。硫在原油馏分中的含量随其沸点的升高而增加，大部分硫化物集中在重馏分和渣油中。

由于硫对于石油加工过程的影响极大，含硫量常常作为评价原油及原油产品的一项重要指标，含硫量高于2%的原油称为高含硫原油，含硫量低于0.5%的原油称为低硫原油（如大庆原油），含硫量为0.5%~2.0%的原油称为含硫原油（如胜利原油）。硫在原油中的存在形态很多，少量以单质硫和硫化氢形式存在，大多数以有机硫化物的形式存在，如硫醇、硫醚、环硫醚、二硫化物、噻吩及其同系物等。

含硫化合物对原油加工过程及原油产品的质量都有影响，主要体现在以下四个方面。第一，硫对原油加工过程中所使用的设备和管线有腐蚀作用；第二，硫可使油品的某些使用性能（如汽油的感铅性、燃烧性和储存安定性等）变差；第三，硫会污染环境，含硫油品燃烧后生成二氧化硫、三氧化硫等，污染大气，对人有害；第四，硫会使某些二次加工过程的催化剂中毒，丧失催化活性。

在石油加工过程中可以采用酸碱洗涤、催化加氢、催化氧化等方法除去油品中的硫化物。

(2) 含氮化合物。原油中的含氮量一般为万分之几到千分之几。密度大、胶质多，含

流量高的原油，含氮量也高。原油馏分中氮化物的含量随其沸点范围的升高而增加，大部分氮化物以胶状、沥青状物质存在于渣油中。

原油中的氮化物大多数为杂环氮化物，主要为吡啶、喹啉等的同系物（统称为碱性氮化物）及吡咯、吲哚等的同系物（统称为非碱性氮化物）。原油中另一类重要的非碱性氮化物为金属卟啉化合物，金属卟啉化合物分子中有四个吡咯环，重金属原子与卟啉中的氮原子呈络合状态存在。

原油中的氮含量虽少，但对石油加工、油品储存和使用的影响却很大。当油品中含有氮化物且储存时间较长时，油品颜色会变深，气味发臭，这是因为不稳定的氮化物长期与空气接触氧化、生成了胶质。氮化物也是某些二次加工催化剂的毒物。

油品中的氮化物通常通过油品精制过程除去。

(3) 含氧化合物。原油中的氧含量一般都很少，约千分之几，个别原油中氧含量可为2%~3%。原油中的含氧化合物大部分集中在胶质和沥青质中。因此，胶质和沥青质含量高的重质石油馏分，其含氧量一般比较高。本节讨论的含氧化合物是指胶质和沥青质以外的含氧化合物。

原油中的氧均以有机物形式存在。这些含氧化合物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、脂肪酸和酚类，统称为石油酸。中性氧化物包括醛、酮和酯类，它们在原油中含量极少。含氧化合物中以环烷酸和酚类最重要，特别是环烷酸，约占石油酸总量的90%，而且在原油中的分布也很特殊，主要集中在中间馏分（沸程为250℃~350℃）中，而在低沸馏分或高沸馏分中含量都比较低。

纯的环烷酸是一种油状液体，有特殊的臭味，具有腐蚀性，对油品使用性能有不良影响。另外，环烷酸也是非常有用的化工产品或化工原料，可用作防腐剂、杀虫杀菌剂、农助长剂、洗涤剂 and 颜料添加剂等。

酸类也有强烈的气味，具有腐蚀性。油品中的含氧化合物通过油品精制的方法脱除。

(4) 胶状、沥青状物质。原油中的非烃类化合物，大部分以胶状、沥青状物质（胶质、沥青质）存在，都是由碳、氢、硫、氮、氧以及一些金属元素组成的多环复杂化合物。它们在石油中的含量相当可观，从百分之几到百分之几十，绝大部分存在于原油常减压蒸馏的减压渣油中。胶质和沥青质的组成和分子结构都很复杂，两者有差别，但并没有严格的界限。胶质一般能溶于石油醚（低沸点烷烃）及苯，也能溶于一切原油馏分。胶质有很强的着色力，油品的颜色主要来自胶质。胶质受热或在常温下氧化可以转化为沥青质。沥青质是暗褐色或深黑色脆性的非晶体固体粉末，不溶于石油醚而溶于苯。胶质和沥青质在高温时易转化为焦炭。油品中的胶质必须除去，而含有大量胶质、沥青质的渣油可用于生产沥青，包括道路沥青、建筑沥青等。

5. 原油的馏分组成

原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。蒸馏（或分馏）就是根据各组分沸点的不同，用蒸馏的方法把原油“分割”成几部分，每一部分称为馏分。