



石油高等院校特色教材

石油化工产品概论

张娇静 宋 军 高彦华 编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

石油教材出版基金资助项目

石油高等院校特色教材

石油化工产品概论

张娇静 宋 军 高彦华 编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书主要内容包括石油与天然气的成因及化学组成、石油产品、石油化工基本有机原料、精细石油化工产品、高分子合成材料。全书注重理论性、知识性和应用性的统一,内容全面,深度适宜,是石油院校非化工专业特色课程教材,也是一本普及性的石油化工读物,可作为石油化工生产管理人员的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石油化工产品概论/张娇静,宋军,高彦华编.

北京:石油工业出版社,2011.9

石油高等院校特色教材

ISBN 978-7-5021-8657-9

I. 石…

II. ①张…②宋…③高…

III. 石油化工-化工产品-高等学校-教材

IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 177566 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)64523574 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:北京中石油报印刷厂

2011 年 8 月第 1 版 2011 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:14

字数:354 千字

定价:25.00 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

“石油化工产品概论”是石油院校非化工专业的特色课程。为满足石油院校非化工专业人才培养的需要,编者收集了大量资料并结合多年教学、科研经验编写了此书。

“石油化工产品概论”是一门主要研究石油化工产品种类及用途、性能等的课程。它涉及石油的起源、组成、性质,石油产品诸如燃料、润滑剂、溶剂和石油化工原料、石油沥青、石油蜡和石油焦等的基础知识,以及石油化工基本原料、精细石油化工产品和高分子合成材料的生产原理、工艺过程、性能和用途。通过本课程的学习,学生可以掌握石油化工产品的种类及用途、性能等,为今后参加工作和从事石油化工领域研究奠定必要的基础知识。

本书较完整地反映了石油化工产品体系。在教材编写时,我们遵循加强基础、面向实际、引导思维、启发创新、便于自学的原则。教材内容全面、系统,难度适中,便于不同水平的学生学习,适当引入了最新科技报道,开阔学生的视野,增强学生学习的兴趣,达到提高教学效率的目的。本书具有以下特点:

1)体系新颖。以应用为目的,从工作实际需要组织教材内容,有利于学生学以致用、掌握重点、了解概况、缩短学时和提高效率。

2)简明精炼。从应用的角度引用和深化已经学习过的内容,减少与其它课程的重复,将部分内容推陈出新,以适应学科的发展;在学时数保持不变的基础上,增加课程信息量。

3)注重实用。该教材重视实际应用能力的培养,增加了基本原理与实际应用之间的联系,加深了对概念的理解,可以提高学生解决实际问题的能力。

本书主要用作石油高等院校非化工专业本科生的教学,对从事化学、油品加工和有机合成等相关学科的科研人员、工程技术人员亦有一定的参考价值。同时它也是一本普及性的石油化工读物,可供炼油、石油化工企业的生产管理人员参考,还可满足高级职业技能人才继续教育的需要。

本书是根据石油院校非化工专业特色课程的教学需要而编写的。全书共分五章,主要内容包括石油与天然气的成因及化学组成、石油产品、石油化工基本有机原料、精细石油化工产品和高分子合成材料。参加本书编写工作的有:东北石油大学张娇静(绪论、第一章、第二章、第五章第一节至第四节)、宋军(第三章、第五章第五节)、高彦华(第四章、第五章第六节至第七节)。全书由张娇静整理定稿。

在本书的编写过程中,得到了东北石油大学教务处和化学化工学院全体教师的大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在缺点和不足,敬请读者批评指正。

编 者
2011年3月

目 录

绪论	1
第一节 石油化学工业在国民经济中的地位	1
第二节 石油化学工业的形成和发展	4
第一章 石油与天然气的成因及化学组成	7
第一节 石油与天然气的成因	7
第二节 石油的外观性质及化学组成	8
第三节 天然气的化学组成	13
第二章 石油产品	14
第一节 汽油	15
第二节 柴油	26
第三节 喷气燃料	34
第四节 燃料油	38
第五节 润滑油	38
第六节 石油蜡、石油沥青和石油焦	44
第三章 石油化工基本有机原料	48
第一节 碳一化学品	48
第二节 乙烯及其衍生物	51
第三节 丙烯及其衍生物	60
第四节 碳四烯烃及其应用	67
第五节 芳烃的生产	76
第六节 重要的芳烃衍生物	85
第七节 重要副产物的综合利用	95
第四章 精细石油化工产品	105
第一节 概述	105
第二节 石油添加剂	106
第三节 表面活性剂	120
第四节 塑料助剂和橡胶助剂	135
第五节 粘合剂	142
第六节 水处理剂	151
第七节 生物石油化工	158
第五章 高分子合成材料	164
第一节 概述	164
第二节 聚合物的基本概念	167

第三节	聚合实施方法	170
第四节	塑料	172
第五节	合成橡胶	189
第六节	合成纤维	202
第七节	功能高分子材料	211
参考文献		215

绪 论

第一节 石油化学工业在国民经济中的地位

石油化工产品简称“石化产品”，是指以石油和天然气为原料生产的产品，包括石油产品和石油化学品两类。

以石油和天然气为原料，既生产石油产品，又生产石油化学品的工业称为石油化学工业。按加工与用途划分，石油化学工业有两大分支：一是石油经过炼制生产各种燃料、润滑油、石蜡、沥青、焦炭等石油产品；二是把石油分离成原料馏分，进行热裂解，得到基本有机原料，用于生产各种石油化学品。前一分支是石油炼制工业体系，后一分支是石油化工体系。因此，通常把以石油、天然气为基础的有机合成工业，即以石油和天然气为起始原料的有机化学工业称为石油化学工业，简称石油化工。

石油化工包括以下四大生产过程：基本有机化工生产过程、有机化工生产过程、高分子化工生产过程和精细化工生产过程。基本有机化工生产过程是以石油和天然气为起始原料，经过炼制加工制得三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）、三苯（苯、甲苯、二甲苯）和乙炔、萘等基本有机原料。有机化工生产过程是在“三烯、三苯、乙炔、萘”的基础上，通过各种合成反应制得醇、醛、酮、酸、酯、腈等有机原料。高分子化工生产过程是在有机原料的基础上，经过各种聚合、缩合步骤制得合成纤维、合成树脂、合成橡胶等最终产品。精细化工的原料大部分来自廉价的石油化工。精细化工为石油化工提供高档末端材料，如催化剂、表面活性剂、油品添加剂、三大合成材料用助剂等。精细化工产品主要是三药（医药、农药、炸药）、三料（涂料、染料、香料）以及各种溶剂、助剂、洗涤剂等。

你或许参观过炼油（石油）厂，每个炼油厂都有昼夜不灭、长年不熄的火炬。因为炼油过程中会产生“废气”，废气里面含有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、丁烯等易燃气体，它们积聚起来会引起火灾。炼油厂到处都是油，最怕着火，为了安全起见，只好忍痛把这些废气烧掉，其实废气中都是宝贵的化工原料。

利用石油、天然气、油田伴生气、炼厂气（炼油过程中产生的气体）为原料，可以生产出乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯、萘等基本有机化工原料。从这些原料出发，可以生产出诸如塑料、橡胶、合成纤维、合成洗涤剂等许许多多的化工产品。由于石油化学工业在生产工艺、产品数量、产品品种、动力消耗和产品成本等方面都优于传统的以粮食、农副产品、炼焦工业副产品煤焦油、电石为原料的有机化学工业，所以很快引起国内外的普遍重视，获得了高速度的发展。今天，石油除了用作能源以外，还为化学工业的发展，为人们的衣、食、住、行立下了汗马功劳。

一、石油和天然气变塑料

制造塑料的原料几乎都来自石油家族。而塑料的用途是非常广泛的，有以下几大方面。

（一）汽车工业

20 世纪 90 年代以来，许多国家汽车工业的重大变革之一是提高时速、降低能耗，而其主要对策是更多地采用塑料件以减轻车重。塑料大量地用于保险杠、油箱、仪表盘、方向盘、坐垫、蓄电池壳、顶篷、内装饰件、车灯罩、扶手以及各种零配件。国际上已将车用塑料特别是工程塑料用量的多少作为衡量一个国家汽车工业发展水平高低的重要标志。

（二）农业

农膜覆盖技术是提高单产的重要手段，该技术还可提高作物质量，例如蔬菜提前上市、鲜嫩可口、色泽好，还可使西瓜早熟、糖度提高一度。近十年来，国内各种地膜、棚膜应用发展迅速，已成为合理利用有限的国土资源、增加单产、提高土地利用率的有效手段。别外氨化膜、青贮膜、饲料用缠绕保鲜膜、塑料育苗容器、遮阳网、防虫网、农药器械等均是塑料制品。

（三）建筑业

化学建材是当代继钢材、木材、水泥之后新兴的第四代新型建筑材料。建筑塑料是化学建材的一种，其特点是外形美观、密度小、比强度大、易成型、耐腐蚀、无毒无味、无污染，并兼有防水、密封、隔音、保温、抗震等功能。

塑料在建材中获得广泛应用，除了与塑料自身的优良性能有关外，还与世界能源日益紧张有很大关系。从材料生产能耗比较，如 PVC（聚氯乙烯）为 1，则钢材为 4.5，铝材为 8.8；从应用节能效果比较，塑料窗比铝窗采暖能耗节省约 30%。目前，国外大量给排水采用 PVC 塑料管道，电缆导管采用 HDPE（高密度聚乙烯）管，它们质轻、耐腐蚀、寿命长、容易铺设安装及维修。目前，塑料建材发展十分迅速。

（四）电子电气行业

百姓家庭的消费类电子产品（如电视、音像设备等）及办公设备都需要大量塑料；今后电子电气产品朝短、小、轻、薄的方向发展，家用电器、通信及动力用电线电缆也都需要石化工业提供大量塑料原料。如冰箱、电视机壳用的是 ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯）树脂，洗衣机用的是 PP（聚丙烯），包装材料用的是 EPS（发泡聚苯乙烯）。

二、石油和天然气变橡胶

多年以来，橡胶生产的原料都要依赖天然生长的橡胶树。橡胶树只能在热带和亚热带地区生长而且生长周期长，一颗橡胶树要生长 6~8 年才能割胶。生产 1000t 天然橡胶，要种 300 万棵橡胶树，占地 3 万亩（1 亩=667m²），需要 5000 个劳动力管理。

一辆小汽车就需要四个橡胶轮胎，载重卡车则要 6 个甚至更多的轮胎，加上其它用途，天然橡胶的产量已经远远不能满足需要。于是，出现了用人工方法制造的合成橡胶。

汽车工业发展与橡胶工业关系密切，汽车工业一直是橡胶工业的主要市场，其中轮胎占车用橡胶的 60%~70% 左右，其余还包括胶管、胶带密封件、雨刷胶条、挡泥板等。合成橡胶的主要品种——丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶、丁钠橡胶，都是用丁二烯作原料的。过去一直用乙醇制造丁二烯，而生产乙醇又需要消耗大量粮食。现在，炼油工业为合成橡胶提供了大量丁二烯，使合成橡胶工业有了宽广的原料来源。

三、石油和天然气变衣料

建设一个以石油为原料、年产 10000t 合成纤维的工厂，占地不过 200 亩，但生产 10000t 棉花却需要用地 10 多万亩。所以，20 世纪 90 年代以来，合成纤维的产量已经大大超过了棉花。

合成纤维的品种也越来越多，除了尼龙（我国的商品名称为锦纶）之外，还有涤纶（俗称的确良），还有人称“合成羊毛”的腈纶，以及丙纶等等。

四、石油和天然气变化肥

化肥是重要的农业生产资料，是作物产量和品质的保证。要生产化肥如尿素、硫酸铵、碳酸氢铵等，先要生产氨。氨是用氢气和氮气作原料，在高温高压下合成出来的。过去，一直用煤生产水煤气，其中所含的氢气是合成氨工业的原料。大量的煤需要很大的运输力量，而且以煤为原料从技术上和环境污染的角度看，都不如用石油和天然气好。利用石油或天然气，在催化剂作用下，经过一系列反应，就可制得氢气，进一步反应得到氯气。

五、石油变食物

石油变食物，靠的是微生物。有一位研究葡萄的植物学家，他发现了一种生长在葡萄上的霉菌，葡萄一沾上这种霉菌，不但皮和肉烂了，就连葡萄皮上的那层蜡，也被霉菌吃得一干二净。

在提炼石油的过程中，也生产出许多石蜡，那么，能不能用吃葡萄的微生物对付石油中的石蜡呢？试验的结果发现，微生物居然用石蜡做营养物大量地繁殖起来。经过分析，这些微生物中含有大量蛋白质和脂肪。

于是，石油化学工业中又产生了一个新兴的行业，利用微生物的发酵作用，将石油和天然气中的烃转化为蛋白质。这种蛋白质称为“石油蛋白”，是一种带酵母味道的粉末状物质，现在已经用作动物饲料。如果能够把它的质量改进，便可以作为加工人造食物的原料，使人造食物在色、香、味、形体、口感以及营养价值上都能达到天然食物的水平。

石油蛋白的优点是资源丰富，生产速度比农业、畜牧业、养殖业生产粮食、鱼、肉、禽、蛋都要快得多。研究人造食物不仅仅在于它的实用价值，更重要的是想通过人造食物，为人类创造一种现代科学研究的新途径。

六、石油变合成洗涤剂

用肥皂洗衣服，已经有 1000 多年的历史了。然而，到了 20 世纪中叶，肥皂遇到了一位强有力的竞争者，它就是合成洗涤剂。

生产肥皂需要消耗大量的动物油、植物油和烧碱。烧碱是很有用的工业原料，而动物油和植物油更是人们生活的必需品。

生产合成洗涤剂的原料是石油，与肥皂相比，来源丰富，而且价格比动物油和植物油便宜得多。因此，目前合成洗涤剂的产量已经远远超过了肥皂。特别是合成洗涤剂很容易溶解在水中，尤其适用于洗衣机洗衣服，很受人们欢迎。

石油化学工业是极庞大的工业，它的产值占整个化学工业的绝大部分，它的产品能在一定程度上取代金属、棉麻、皮革、木材、玻璃、油漆等常用材料，而且新材料的性能往往更

符合人们的需要。

石油化学工业在国民经济发展中具有举足轻重的地位和作用。发达国家石化工业的发展速度都超过同期国民经济的增长速度，因此，石化工业成为国家工业化和化工现代化的重要标志。

第二节 石油化学工业的形成和发展

一、石油化学工业的形成

最早，人们是以农副产品的“发酵”和“干馏”的方法获得品种有限的有机原料，如粮食发酵制取乙醇，木材干馏制得甲醇、丙酮、醋酸、苯酚等。19世纪后半期，钢铁工业的发展带动了炼焦工业的发展。用煤炼焦时，副产约3%的煤焦油，煤焦油中富含苯、甲苯、萘等芳香烃，将这些芳香烃提取出来，为染料生产提供了原料。随后，人们用焦炭和石灰石融炼出电石，电石与水反应轻而易举地制得乙炔，利用乙炔的特有活性可制得氯乙烯、醋酸乙烯、氯丁二烯、三氯乙烯、丙烯腈、乙醛、异戊二烯等有机原料，再由此衍生最终产品。由于这些化工原料，无论是烃类还是芳香烃类都是从煤的利用开始的，所以又统称为煤化工。自20世纪以来，一方面炼焦工业提供的芳香烃满足不了有机化工发展的需要；另一方面，由于电石生产乙炔消耗的电量太大，其发展受到限制。在这种情况下，有机化工需要大量的廉价烯烃，煤焦油化工和电石化工都不能满足需要。就是在这个时期，石油已经大量作为动力燃料，而且世界各地发现了不少大油田，采油技术迅速提高，石油产量猛增。炼制石油除了生产汽油、煤油等燃料外，还生产大量的不饱和烃、环烷烃和芳香烃等，都是极其有用的化工原料。化学工业由于应用了大量而价廉的石油化工原料，便从煤化工转到了石油化工。

二、石油化学工业的发展

石油化学工业的兴起始于美国。西·埃利斯 (C. Ellis) 于1908年创建了世界上最早的石油化工实验室，经过约10年的刻苦钻研，于1917年用炼厂气中的丙烯制成最早的石油化工产品——异丙醇。1920年美孚石油公司采用他的研究成果进行工业生产，从此开创了石油化学工业的历史。1940年，该公司又建成第一套用炼厂气为原料生产乙烯的装置。然而这一时期，石油化学工业只在美国得到了发展。20世纪50年代，德、日、英、意、苏等国相继建立起石油化工企业，使这一工业领域迅速扩大。20世纪60年代和70年代石油化学工业飞速发展，石化产品产量成倍增长，不断开辟新的原料来源和增加新的品种，不仅使化学工业的原料构成发生重大变化而且促进和带动了整个化学工业，特别是有机化学工业的发展。

我国的石油化学工业是从20世纪50年代末期和60年代初期开始发展的。最初在兰州、大连和上海等地，利用炼厂气为原料，生产少量乙烯、丁烯、合成气及其它加工产品。

以石油和天然气为原料的石油化学工业的形成表现为一系列石化产品体系的形成。

(一) 乙烯系产品的形成

在第一次世界大战以前，德国比特菲尔德的化学工厂，用无定形氧化铝在360℃下使乙醇脱水生产乙烯。在第一次世界大战中，各交战国又创造了几种制造乙烯的方法，生产的乙

烯用来制造芥子气。1920年，美国联合碳化物公司进行了将乙烷和丙烷的混合气体进行脱氢和高温裂解制取乙烯的试验，并于1923年投入生产，建成了第一个石油化工基地。到20世纪50年代，广泛以石油和天然气为原料，用烃类裂解制取烯烃已成为制取化工原料的重要方法。以乙烯为原料可制取环氧乙烷、乙醛、氯乙烯、聚氯乙烯、醋酸乙烯等系列化工产品。

（二）丙烯系产品的形成

1851年，德国化学家雷诺(Reynolds)把戊醇蒸气通过红热的玻璃管，将生成的气体冷却、分离，发现了丙烯。在石油化学工业中，又相继发现了生产丙烯的多种方法。如将高级烃裂化制造汽油时，副产物是丙烯；由乙烷、丙烷和丁烷裂解制乙烯时，也可以生产丙烯；用轻汽油和更重的石油馏分裂解制乙烯时，也可以生产丙烯。近50年来，丙烯的利用迅速发展，一系列丙烯衍生物相继投入生产。1951年，英国帝国化学工业公司(ICI)创造了丙烯直接水合法制异丙醇。1952年，美国伊斯特曼公司把丙烯转化成正丁醛和异丁醛，并实现了工业化。这样一来，原来以电石乙炔为原料的某些重要的有机合成中间体，如丙烯腈、丙烯醛和丙烯酸酯等，逐渐改用廉价的丙烯作原料从而大规模地生产。由丙烯作基本原料，开发了羰基合成醇、异丙苯、丙烯腈、丙烯酸等系列产品的技术。

（三）石油制芳香烃

大约到1940年，创造了两种方法可以生产大量的芳香烃。一是应用石油催化重整可以生产苯、甲苯和二甲苯等芳香烃；二是应用烃裂解法制乙炔，副产的裂解汽油中含有接近一半的芳香烃。因此，石油也成为制造芳香烃的重要来源。自石油制芳香烃技术出现以后，苯在化学工业上的需求量大大增加。其主要用于三方面：1) 生产苯乙烯，1925年美国开始生产苯乙烯，同年在德国建成一座年产500t的苯乙烯工厂，用以制造聚苯乙烯塑料和合成橡胶；2) 生产环己烷，作为生产合成纤维的中间体；3) 生产异丙苯，作为合成苯酚的中间体。

（四）石油制合成气

合成气是一氧化碳和氢的混合物，用于生产合成氨及一系列有机产品。1950年，美国首先用天然气生产合成气。1962年，英国帝国化学工业公司创造了轻汽油水蒸气转化法制合成气。巴斯夫公司开发了原油部分氧化制合成气的方法，经壳牌公司改进以后，从甲烷到重质油都可作为制合成气的原料。以石油和天然气代替焦炭制造合成气技术的发展，促进了合成氨、甲烷、乙醇、乙二醇、醋酸等技术的发展。

（五）石油制乙炔

石油裂解制乙炔的方法，代替了用电石制取乙炔的方法后，促进了乙炔化学体系的发展。当美国于1951年建成第一批天然气氧化裂解装置时，1t乙炔的成本，如以电石为100计，则天然气电弧裂解法为80，丙烷热裂解法仅为40，氧化热裂解法为55，因此，以天然气和石油作原料的化工产品生产路线获得了迅速地发展。特别是三大合成材料的原料几乎全是石油化工的产物。石油化工技术体系几乎全部取代了煤化工技术体系，改变了整个化学工业的面貌。

作为我国四大支柱产业之一的石油化学工业经历了40多年的建设和发展，目前，已经具有相当的规模和基础，以乙烯为标志的石油化工规模已位居世界第5位；主要石化产品三大合成材料和有机原料的产量都位居世界前列。我国已成为世界石油化工生产大国。

石油化学工业是我国国民经济的重要基础产业和支柱产业，近年来在下游相关行业的带动下，经济效益持续增长。2008年石油化学工业全行业实现工业产值65843亿元，成为我国工业产值最高的产业之一。按照可比价格计算，2000—2008年我国GDP年均增长率达到9.8%，而该期间石油化学工业全行业工业产值年均增长率已达到21.7%。石油化学工业成为我国国民经济增长最快的领域之一，是经济和社会持续发展的重要推动力量。

第一章 石油与天然气的成因及化学组成

石油及天然气的化学组成属于石油炼制（俗称炼油）的基础知识。研究石油及天然气的化学组成和性质，对于原油加工以及石油和天然气的综合利用都有非常重要的意义。

第一节 石油与天然气的成因

石油与天然气的成因是石油及天然气地质学中一个根本性的问题。道理很简单，物质是基础，没有物质基础，其它一切都无从谈起。油气成因是找油找气的基础，这一点是显而易见的。油气勘探必须有的放矢，比如，选择勘探区域、选定主要勘探目的层及确定目标区（又称靶区），这一步步的具体工作实际上都是在一定的油气成因理论（假说）指导下进行的。因此，阐明油气成因不仅具有理论意义，而且对于指导油气勘探具有重要的现实意义。

关于油气的成因，已经争论了一个多世纪，至今认识尚未完全统一。油气成因问题之所以这样难于解决，其原因在于：1) 油气是流体，可以流动是其天然属性，因此，一般现今产出油气的地方往往并非油气的出生地；2) 油气特别是石油是非常复杂的有机混合物，油气中的不同组分可能有不同的来历，加之其有机成分对外界物理、化学条件的变化较为敏感，在其经历的漫长地质历史过程中变数繁多、难于把握；3) 解决油气成因问题要涉及地质学科、化学学科以及其它学科等极其广泛的知识，人们对油气先体（原始母质）与油气之间的过渡形式至今缺乏明确的认识，因而难于追寻其形成的踪迹。

为此，一个多世纪来，不同专家学者曾提出过各种不同的油气成因假说。在众说纷纭的油气成因争论中，就其观点可归属于有机起源与无机起源两大学派。

一、无机起源说

19世纪中叶，伴随现代石油工业的诞生，石油成因广泛引起学者们的兴趣，各种无机起源说也应运而生。其中影响最大的是1876年俄国化学家门捷列夫提出石油无机成因的“碳化物说”。他认为，地球上分布最广的碳和铁在地球形成时有可能形成金属碳化物——碳化铁。当它与沿着裂缝渗入到地壳深处的炽热的水相遇时，就可以生成碳氢化合物。因此，“碳化物说”认为生成石油的主要原始物质是金属碳化物。从化学角度看，该假说是成立的。关键在于地下有无足够数量的重金属碳化物存在以及上层的水能否穿越软流圈下渗到地壳深处。

石油无机起源说的另一典型代表是19世纪晚期由索柯洛夫（В·Д·СОКОЛОВ）提出的宇宙说。其理论依据是在一些天体中发现有碳氢化合物，如在水星、土星、天王星、海王星等星球的气圈中以及彗星的头部都有发现。因此，他认为碳氢化合物是宇宙所固有的，早在地球尚处于熔融阶段时即已存在于气圈之中了，后来随着地球冷却被吸收并凝结在地壳的上部，这些碳氢化合物沿裂隙溢向地表过程中便可形成油气藏。在此值得一提的是这些碳化物远不是平均相对分子质量大得多、成分复杂得多的石油。

20世纪50年代，苏联学者库德里扬采夫倡导石油无机成因，提出“岩浆起源说”。他

认为，当地球深处的高温岩浆离开岩浆源而侵入地壳或喷出地表时，岩浆的温度逐渐降低，岩浆中的碳元素和氢元素在不同温度条件下发生不同的化学反应，产生不同的烃类化合物。在温度和压力适宜的地方，最终生成石油烃类，再经油气的运移作用进入邻近具有孔隙的沉积岩层或其它岩系。当其它形成油气聚集的条件具备时，就形成具有工业价值的油气藏。

此外，当时还出现过火山说等其它假说。总之，19世纪后半叶是石油无机起源说相当盛行的时期。由于石油无机起源说单纯从化学反应出发来考虑石油的生成，脱离了石油生成的地质条件，解释不了石油的复杂化学成分和油田的实际地质分布，所以20世纪以来这种观点影响越来越小，未能得到石油地质学界的普遍赞同和支持。

二、有机起源说

早在18世纪中叶，俄国化学家罗蒙诺索夫根据他对石油化学的研究，认为石油和煤炭一样是由泥炭在高温作用下（蒸馏）生成。这是最早的石油有机成因论，常被称为蒸馏说。罗蒙诺索夫是世界上最早研究石油并力图解释石油成因的学者。

石油有机起源说创立于19世纪中叶，随着油田地质和石油化学研究的深入，支持它的证据越来越多。例如：1) 石油中含有的“卞啉”与植物的叶绿素和动物的血红素相似；2) 石油的某些光学性质仅出现于生物体中；3) 石油所含的一些化合物只能来源于生物，尤其有力的证据是世界上99%以上的油田都产生在与生物作用关系密切的沉积岩中。因此，自20世纪50年代以来，石油有机起源说已被学术界公认。

石油有机起源说认为，石油是由动植物的遗体分解而成。海水中及海平面附近，各类动植物大量生长，这些生物死亡后沉到水底，通常聚集在海水平静而且缺氧的海底盆地，因而不至于被食肉的动物吞食或氧化。同时细菌分解这些生物，使其中氧、氮及一些元素逸去，仅留下碳氢化合物。

生物遗体降落海底的同时，有许多颗粒大小不等的沉积物一起沉积（主要是河流带来的砂、粉砂、粘土），将生物遗体掩埋。愈来愈厚的沉积物，使其下的生物层压力、温度升高，于是发生一连串复杂的化学变化，把生物体变成小油滴及气泡。压力更大时，沉积物经过岩化作用变成沉积岩，小油滴及气泡被挤到附近孔隙度较大的砂岩中。由于石油密度比周围液体密度小，于是循着岩石的孔隙，逐渐向上移动，直达地表，从地面渗出。如果在到达地表前，遇到孔隙度小、无法渗透的岩层譬如泥岩，则被阻挡，与其它许多小油滴聚集成为油池。

虽然经过无数的研究，但是到目前为止，国际上对石油的成因仍然不能获得定论，两种理论都有各自的依据。但是也有一些石油地质学家认为，两种说法并不相互矛盾。俄罗斯科学院石化合成研究所的科罗廖夫博士就结合自己的试验结果，推导出这样一种假说：从岩层断裂处释放出的地热，能促使岩石中的部分无机物、有机物和元素发生复杂的化学反应，生成石油。由此看来，石油究竟是如何形成的，还有待进一步的科学研究来做出判断。

第二节 石油的外观性质及化学组成

一、石油的外观性质

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。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—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个原油相对密度大于0.86，因此，单从相对密度看，我国原油属较重的原油，但还不属于最重的原油。

我国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，这类原油相对密度小于0.86，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，其凝点最低可达 -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点产品和高质量道路沥青的宝贵原料。

二、石油的化学组成及表示方法

（一）石油的元素组成

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。虽然原油产地不同，其物性差别也很大，但石油的碳、氢元素变化却在很窄的范围内。其中碳的含量为83%~87%，氢含量为11%~14%，两者合计一般为95%~99%。从氢碳原子比的数据上看，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、氢元素总含量一般为1%~5%，然而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，对石油的性质和石油加工过程有很大影响，必须予以充分重视。

我国大部分原油的硫含量都极低。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，我国原油的含氮偏高。曾统计过世界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。

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。原油中的微量金属元素以钒和镍最为重要，因为它们对石油加工过程危害最大。我国原油钒含量都很低，但镍含量略高，我国多数原油中镍含量比钒含量至少高十几倍。在国外原油中，有的钒多于镍，有的镍多于钒。

除上述列举的微量元素外，在我国大庆、胜利、大港等原油中还含有钙（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。

（二）石油的烃类组成

虽然从元素组成上看石油并不复杂，但如果以化合物为单位来了解石油，其化学组成是非常复杂的。到目前为止，人们还没有能力完全了解它的全部化合物成分。如果把化合物按一定的规律分为“类”进行划分，主要可分为烃类和非烃类两大类。

所谓烃类，是指只含有碳（C）、氢（H）两种元素的有机化合物。烃类最大的特点是具有可燃性，可以作为燃料使用，是利用石油资源时主要的化合物。石油中的烃类主要有烷烃、环烷烃和芳香烃（芳烃），进行后续加工时还会出现烯烃。

所谓非烃类，是指除含有碳、氢外还含有一种或一种以上其它元素的化合物。当烃类的碳元素或氢元素被其它任何一种或多种元素取代后所形成的化合物，其物理和化学性质与烃类相比会发生较大的变化，因此，在生产和使用过程中就容易出现各种问题。如在生产燃料时，大部分精制过程中催化剂的中毒问题、石油化工厂的环境污染问题、石油产品的储存和使用等许多问题都与非烃类有密切的关系，所以在研究石油中烃类的同时，必须要研究非烃类。石油中的非烃化合物主要是含硫化合物、含氮化合物、含氧化合物以及同时含多种其它元素的、相对分子质量较大的胶质和沥青质。

1. 石油中的烷烃

烷烃是组成石油的主要成分之一。随着相对分子质量的增加，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，它们是天然气和炼厂气的主要成分。

(2) 液态烷烃

在常温下， $C_5 \sim C_{15}$ 烷烃为液态，其沸点随着相对分子质量的增加而上升。它们主要存在于汽油和煤油中。在蒸馏石油时 $C_5 \sim C_{10}$ 烷烃进入汽油馏分，而 $C_{11} \sim C_{15}$ 烷烃进入煤油馏分中。

(3) 固态烷烃

常温下， C_{16} 以上的烷烃是固态，一般多以溶解状态存在于石油中，当温度降低时就结晶析出，工业上称这样的固态烃类为蜡。

2. 石油中的环烷烃

环烷烃是石油的主要成分之一，也是润滑油的主要组分。

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。但在重的石油馏分中，因芳香烃的增加，环烷烃则逐渐减少。一般说来，汽油馏分中的环烷烃主要是单环环烷烃，在煤油、柴油馏分中除含有单环环烷烃以外，还出现了双环及三环环烷烃，而在高沸点馏分中则包括了单、双、三环及更多环的环烷烃。

3. 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（沸点 $<120^\circ\text{C}$ ）中含量较少，而在较高沸点（ $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ）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点馏分及残油中。

4. 石油中的含硫化合物

所有的原油都含有一定量的硫，但不同的原油含硫量相差很大，可从万分之几到百分之几。如我国克拉玛依原油含硫量只有0.04%，而委内瑞拉原油含硫量却高达5.48%。由于硫对原油加工工艺影响大，对产品质量的影响是多方面的，所以含硫量常作为评价石油的一项重要指标。

通常将含硫量低于0.5%的称为低硫原油，大于2%的原油称为高硫原油，介于0.5%

~2.0%之间的称为含硫原油。我国原油大多为低硫原油。

硫在原油中的分布一般随着石油馏分沸程的升高而增加，大部分硫均集中在残油中。硫在原油中大多以有机含硫化合物形式存在，极少部分以单质硫存在。含硫化合物按性质可分为三大类。

(1) 酸性含硫化合物

酸性含硫化合物主要为硫化氢 (H_2S) 和硫醇 (RSH)。原油中硫化氢和硫醇含量都不高，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，已经从汽油馏分中分离出十多种硫醇，但在高沸点馏分中尚未发现。

(2) 中性含硫化合物

中性含硫化合物主要有硫醚 (RSR) 和二硫化物 ($RSSR$)。硫醚是原油中含量较多的硫化物之一。硫醚在原油中的分布随馏分沸点的上升而增加，大量集中在煤油和柴油馏分中。二硫化物在石油馏分中含量较少，而且较多地集中于高沸点馏分内。二硫化物也不与金属作用，但它的稳定性较差，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

该类化合物主要有噻吩和四氢化噻吩类化合物。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，主要分布在石油的中间馏分和高沸点馏分中。

5. 石油中的含氧化合物

石油中的含氧量一般都很少，大约在千分之几的范围内，但也有个别原油含量较高，超过 2%~3%。石油中的氧大部分集中于胶质和沥青质中，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、脂肪酸以及石油酚类，总称石油酸。中性氧化物有醛、酮、醚、酯、呋喃类化合物等，在石油中含量极少。

在石油的酸性氧化物中，环烷酸最为重要，约占石油酸性氧化物的 90% 左右，但在石油中的含量一般在 1% 以下。环烷酸在石油馏分中的分布是：在中间馏分（沸程为 250~350℃ 左右）中含量最高，而在低沸馏分和高沸馏分中其含量都较低。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。

6. 石油中的含氮化合物

石油中的含氮量很少，一般在万分之几到千分之几。

石油馏分中的含氮量一般随馏分沸点升高而增加，因此，大部分以胶质、沥青质存在于渣油中。石油中的氮化物可分为碱性和中性两类：碱性氮化物主要有吡啶类、喹啉类和胺类化合物及其衍生物；中性氮化物主要有吡咯类和酰胺类化合物及其衍生物。碱性氮化物约占 20%~40%，中性氮化物约占 60%~80%。

含氮化合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。

7. 石油中的胶质、沥青质

在石油的非烃化合物中，很大一类物质是胶质和沥青质。它们在石油中的含量相当可观，我国各主要原油中，含有约 40% 以上的胶质和沥青质。胶质、沥青质是石油中结构最