

北京石油學院講義

石油化學

蘇聯 謝·尼·波波夫著

燃料工業出版社

北 京 石 油 學 院 講 義

石 油 化 學

蘇聯工學博士 謝·尼·波波夫著

北京石油學院譯

燃 料 工 業 出 版 社

內 容 提 要

全書共六篇。第一篇敘述石油的化學組成的成份；第二篇爲各種石油直餾產品與化學組成的關係；第三篇爲石油餾分的破壞加工化學；第四篇爲石油餾分的精製化學原理；第五篇爲石油產品及石油裂化氣體化工途徑及發展方向；第六篇爲石油及油品化學組成的近代研究方法。最後的附錄，講述現代石油生成的觀點。

本書可作爲高等石油學校教材，亦可供從事石油煉製工業的工程技術人員參考。

書中所遇帶方括號的數字係作者所用參考文獻索引的號碼。因考慮這些資料對一般讀者沒有多大用處，故未列入。

石 油 化 學

ХИМИЯ НЕФТИ

根據北京石油學院教授

蘇聯工學博士 謝·尼·波波夫(С. Н. ПОПОВ)講義稿翻譯

燃料工業出版社出版

社址：北京東長安街燃料工業部

北京市書刊出版業營業許可證出字第012號

北京市印刷一廠排印 新華書店內部發行組發行

編輯：李英 校對：劉露溪 王壽容

書號426油70

850×1092 $\frac{1}{16}$ 開本 * 14 $\frac{3}{4}$ 印張 * 376千字 * 定價(8)二元五角三分

一九五五年七月北京第一版第一次印刷(1—3,600冊)

譯 者 的 話

本書係蘇聯專家 С. Н. 波波夫教授(Проф. С.Н. Попов)在北京石油學院為煉製系教師及研究生所講授之石油化學課程的講義，並為我校煉製系學生的石油化學課程的主要參考書。現因教學需要及廠礦各方面的要求，我們徵得專家同意交燃料工業出版社出版做為內部交流講義以應急需。

參加本書翻譯和校訂工作的為北京石油學院煉製系李奉孝、郭昭泉、柳庸行等同志。由於我們業務水平的限制，在翻譯和編排方面，可能有很多錯誤和遺漏，希隨時提出意見和批評，以便修正。

目 錄

譯者的話

緒 論 6

第一篇 石油及組成石油的化合物的一般化學性質

第 一 章 石油的一般化學性質 12

第 1 節 石油的化學性質及其元素組成的主要數據 12

第 2 節 石油的分類 16

第 二 章 石油的烴類 20

第 3 節 石油烷烴的一般性質及烷烴的化學性質 20

第 4 節 石油中環烷烴的一般性質及其化學性質 50

第 5 節 石油產品中的烯烴、二烯烴、環烯烴及炔屬烴的一般性質 62

第 6 節 石油芳香烴的一般性質及其化學性質 71

第 三 章 石油的非烴類有機組份 85

第 7 節 石油中的含氧化合物 85

第 8 節 石油中的含硫化合物 92

第 9 節 石油中的含氮化合物 100

第 10 節 石油中的膠狀物質 104

第 四 章 石油的灰分及油田水 112

第 11 節 石油的灰分 112

第 12 節 油田水的組成、功用及在石油蒸餾過程中的意義 114

第 13 節 石油乳化液的物理化學性質 121

第二篇 石油天然氣體和石油直餾產品的化學組成、性質及其應用

第 五 章 石油天然氣體的化學組成、性質及其應用 128

第 14 節 石油天然氣體的組成 128

第 15 節 石油天然氣體的化學加工及其應用 130

第 六 章 直餾汽油、煤油和柴油的化學組成，化學組成對
發動機燃料性能的影響 145

第 16 節 汽化器式內燃機中爆震現象的化學本性 145

第 17 節	烴類分子的結構以及汽油的化學組成對燃料抗爆性的影響	152
第 18 節	燃料的組份、抗爆劑及其作用機理	158
第 19 節	照明煤油和拖拉機煤油的化學組成和性質	164
第 20 節	柴油機燃料的化學組成和性質	166
第 七 章	潤滑油的化學組成, 化學組成對潤滑油性能的影響	171
第 21 節	潤滑油餾分的化學組成	171
第 22 節	潤滑油的操作特性, 操作特性與潤滑油組份的化學組成及化學結構的關係, 添加劑的應用	177
第 23 節	石臘、地臘和地臘礦	203

第三篇 石油的破壞加工化學

第 八 章	石油的熱破壞加工化學	207
第 24 節	裂化過程的本性	207
第 25 節	有關烷烴在破壞加工時反應機理的學說	209
第 26 節	烷烴裂化的熱力學及化學機理	218
第 27 節	烯烴熱反應的理論	222
第 28 節	烯烴及二烯烴的熱反應熱力學及化學機理	224
第 29 節	環烷烴的熱裂化	226
第 30 節	芳香烴的熱裂化	227
第 31 節	裂化的動力學	229
第 32 節	裂化過程中的生焦現象	240
第 33 節	石油原料的熱裂化	245
第 34 節	石油餾分的裂化產品	249
第 35 節	重整	260
第 36 節	臨氣(裂化氣體)熱破壞加工	260
第 37 節	杜布羅瓦依式氧化裂化	261

第 九 章	石油餾分的催化破壞加工化學	264
第 38 節	採用成絡式催化劑的催化裂化, 烴類催化破壞作用的主要機理和學說	264
第 39 節	液體燃料的催化破壞加氫	276
第 40 節	催化芳構化	281

第四篇 石油產品的精製化學

第 十 章	發動機燃料的精製化學	289
-------	------------	-----

第 41 節	裂化汽油餾分的酸鹼精製	289
第 42 節	裂化汽油餾分的白土精製	298
第 43 節	裂化汽油餾分的金屬鹵化物精製	300
第 44 節	汽油的脫硫精製	301
第十一章	潤滑油的精製化學	311
第 45 節	潤滑油餾分的酸鹼精製	311
第 46 節	潤滑油的白土精製	316
第 47 節	潤滑油選擇溶劑精製的物理-化學原理	318
第 48 節	潤滑油脫瀝青及脫臘原理	322
第 49 節	潤滑油的老化及回收	325
第十二章	石油產品精製過程中的廢物及其利用	327
第 50 節	酸渣	327
第 51 節	碱渣、選擇溶劑精製中的抽出液和廢白土	331
第五篇	以石油烴類和裂化氣體為基礎的工業合成的化學機理	
第十三章	用裂化氣體合成發動機燃料	333
第 52 節	烴類的烴化作用	333
第 53 節	烴類的疊合作用	340
第 54 節	烴類的異構化作用	344
第 55 節	論催化烴化、疊合及異構化過程的作用機理	345
第十四章	潤滑油的合成	349
第 56 節	合成潤滑油——烴類的疊合產物	349
第 57 節	合成潤滑油——烴類之烴化產物	352
第 58 節	高電壓合成潤滑油	352
第 59 節	碳化氫潤滑油和矽酮潤滑油	353
第十五章	以石油原料的裂化氣體為基礎的有機合成的 主要途徑	355
第六篇	石油研究方法的基本原理	
第十六章	分離窄餾分的物理方法	367
第 60 節	分餾	367
第 61 節	結晶	370
第 62 節	吸附	372
第 63 節	選擇溶劑抽提	377

第 64 節	熱擴散的分餾法	377
第十七章	石油狹餾分族組成的物理測定法及烴類的鑑定	379
第 65 節	以折射率及比重為基礎的研究方法	379
第 66 節	基於測定臨界溶解溫度的研究方法	384
第 67 節	潤滑油的結構-族分析法	388
第 68 節	輻射研究法	398
第十八章	研究石油的主要化學方法	408
第 69 節	硫酸法測定烯烴及芳香烴	408
第 70 節	利用鹵化作用研究石油餾分	410
第 71 節	催化去氫法	412
第 72 節	其他化學方法	413
附 錄:	石油生成的近代觀點	417

緒 論

四千多年以前，即在文化產生的初期，人類就已經知道了石油，但在古代人類的技術上和生活上石油沒有起顯著的作用。

古代埃及、阿西利亞、巴比倫的人民曾經利用石油充當藥料來醫治疾病，用石油施於屍體以防腐爛。在建設古代巴比倫、尼年維亞、和謝米拉密達的空中花園時，曾應用過由石油所製成的瀝青水泥。古代中國及希臘的士兵曾經應用過燃燒着的石油〔希臘火〕與敵人作戰。自古以來，已經知道石油能用於照明和潤滑車軸。在中國，石油燃燒時所生成的炭黑是製造品質優良的水墨的原料。

從地底下噴到地面上的石油天然氣體易於燃燒。所以在古代，許多地方的〔永恒之火〕就成為崇拜的對象。直到如今，在阿塞爾拜疆蘇維埃社會主義共和國的巴庫附近還有〔拜火教〕神殿的廢墟。

十九世紀煤油燈、及後來石油噴火嘴(舒霍夫)和內燃機(柯斯托維奇)的發明，標誌了石油使用的重大轉變。

從十九世紀起，石油和液體石油產品之所以被開始廣泛使用的原因，是由於石油具有高貴的燃料品質——發熱量大，容易流動，便於運輸，燃燒完全等。

從現代在利用原子能所作出的巨大發明的眼光來看，液體燃料作為一種特別有價值的燃料的遠景有些黯淡。固定式的〔鈾原子鍋爐〕已經開始運轉。我們都是這個事實的目睹者。在這種鍋爐裏，蒸汽的生成是利用鈾礦中原子量為 238 的鈾原子轉變成鈾原子時所放出的熱能；有效功率為 5000 瓩的第一座原子能工業發電站已經在蘇聯投入生產。根據文獻資料，目前正在加緊進行研究各種構造的原能發動機，例如利用原子能操作的直流噴氣式發動機和其他類型的原子能機器。

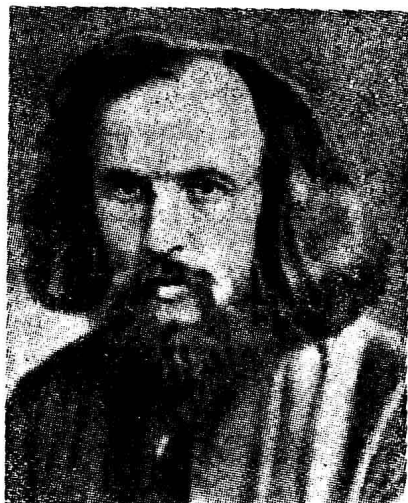
但是，關於把現代的運輸業轉變到利用原子能的問題，還不能立刻解決。

此外，石油的價值不僅限於它有高貴的燃料品質。

內燃機的飛速發展，各種運輸工具摩托化的增長，以及工業生產的發展，提出了一個重大任務，就是需要以各種品質的潤滑油來保證國民經濟的需要。

而這項任務却在石油原料中獲得了解決。

近十年來在石油的化學研究方面所進行的工作和對石油烴類化學轉變的研究，給石油工業打開了新的遠景。祇有在今天才可能理解偉大的俄國化學家門捷列夫的天才預見，他說：「石油不是燃料；拿鈔票也可以當燃料來燃燒」。八十年以前，門捷列夫就已經很清楚的認識到把石油原料進行化學加工的合理性。



門捷列夫

現代的化學工業，在石油和石油氣體中找到了製造醇類、醚類、酯類、染料、塑料、毒物和爆炸物、防腐劑、電極焦、膠體炭黑、殺蟲劑、消毒殺菌劑、肥皂代用品、乾性油類及其他物品的原料資源。

在蘇聯，中華人民共和國和各人民民主國家，地下的資源是服務於勞動人民的，在發展和繁榮國民經濟和鞏固國防上，石油工業起着特別重大的作用。

在這些國家裏，石油乃是提高生產力、促進技術和文化的進步以及增加社會財富的强有力的因素。

在蘇聯發展國民經濟的五年計劃中規定，自1951—1955年，石油開採量將再提高85%^①（當前的採油指標也是極高的）；在同一時

① 在1954年2月11日「真理報」發表的蘇聯共產黨中央委員會告全體選民書一文中，列舉了1953年石油開採量的數字，這個數字證實了五年計劃在石油方面完成的現實性。

期內，石油蒸餾工廠的生產能力將提高 1.0 倍，裂化廠的生產能力將提高 1.7 倍。這一切只有在蓬勃發展的國家——社會主義國家裏才有可能。

下表為某一屆國際地質協會所編製的石油資源勘探圖表(圖 1)，其中未包括中華人民共和國境內還沒有完全探查出來的石油儲藏量。

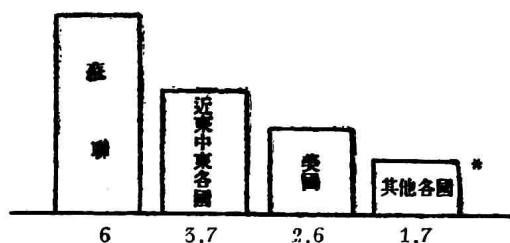


圖 1 世界各國石油貯藏量(單位, 10 億噸)

露頭的存在，都證明了這一事實〔2〕。

幾百年以來統治中國的封建生產方式束縛了國家生產力的提高和阻礙了經濟的發展。

後來，受到蔣介石匪幫所支持的外國資本家對中國經濟的侵略，又推延了大型工業的發展和地下資源的開發。外國資本家為了便利的從中國取得原料只對開採那些位於沿海附近的礦物才感興趣，中國人民的利益對外國帝國主義是完全陌生的。

1949年〔十月一日〕中華人民共和國的成立，宣告了中國人民民主革命的勝利，這個勝利給國家生產力的發展，變農業中國為工業中國以及進行社會主義改造打開了廣闊的前途。

現在，中華人民共和國對鞏固和發展石油工業給予很大的重視。目下正在大規模地進行着地質勘探工作和建設新的工廠。

根據〔東北日報〕1953年12月15日的報導，中華人民共和國石油工業已經提前完成了全年的國家計劃。

到12月1日為止，在採油方面的國家計劃完成 100.34%。

汽油的生產計劃完成 108.19%，煤油——128.79%，柴油機燃料——100.83%。

* 在其他各國內不包括中國的石油貯藏量。

採油量比 1952 年提高 42.2%；汽油產量比 1952 年提高 27.6%；煤油——12%；柴油機燃料——68.6%。

在 1951 年底所舉辦的〔全國石油展覽會〕開幕時，中央人民政府副主席朱德同志號召全體石油工業的工作者們，增加石油開採量和增加自油母頁岩中提煉燃料的產量，以便使中國在石油的生產上，在最近的 5—10 年內，趕上世界上主要的產油國家〔1〕。

擺在科學工作者和石油加工的專家們面前的任務是很重大的。

請想一想，從前祇能自石油裏提煉出 10% 的汽油，而現在却能提煉出約 60% 的汽油，如果在科學和石油加工技術上沒有獲得這樣的成就，那末爲了滿足現代發動機對燃料的需要，就得把石油的開採量提高到 6 倍。

爲了掌握石油和氣體碳氫化合物轉變時的複雜的化學機理，爲了使這些轉變在工業上實現，爲了控制現代石油和石油氣體原料的加工工廠的生產過程，以及改進石油加工過程，首先需要學習石油和石油氣體的化學原理。這就是本課程所要討論的內容。

恩格斯在自然辯證法中寫過〔3〕〔生產決定科學的產生和發展〕。科學是由社會實踐和物質生產的需要而產生的。

馬克思列寧主義不僅把實踐看成人類認識的基礎和出發點，並且也看成為考驗知識真實性的準繩；人們用自己的實踐去作用於物質世界中的物體，並研究這些物體；人們來檢查他們的思想和概念是否真實，是否與由意識所反映的客觀物體相符合。列寧指出〔人以自己的實踐證明自己的觀念、概念、知識、科學的客觀真實性〕〔4〕。

對石油化學來講，與實際的聯系是它突出的特點。石油化學這一科學的創始人，門捷列夫、馬爾柯夫尼柯夫、布特列洛夫、庫爾巴托夫、奧格洛布林、柯諾瓦洛夫、哈利契柯夫、謝林斯基、那麥特金、古爾維奇、杜布良斯基永遠是把自己的創造性的科學理論與用自己的勞動、自己的知識和科學上的發明來爲祖國和人民服務的志向相聯起來的。

斯大林同志說：〔先進的科學是不與人民隔絕的，是不遠離人民的，而是決意服務於人民，決意把自己的一切成果交給人民的那個科

學，是並非由於迫不得已，而是自願和樂意服務於人民的那個科學」(5)。

以自己的偉大科學發現而替祖國爭光的偉大學者與化學家門捷列夫曾親自參加過石油潤滑油第一個製造廠的生產工作。

著名的學者馬爾柯夫尼柯夫曾不止一次地受到某些同事的責備，說他「從事於石油方面的研究是背叛了純粹化學」。無論是在理論科學思想方面，或者是在把科學用來滿足社會主義建設和國防建設的需要方面，蘇聯的化學家們都不愧為俄國石油化學學派的傳統的繼承者。

由於謝林斯基院士在分子石油殘渣破壞加工方面的研究工作，使蘇聯空軍在國內戰爭時期，在使用合成航空燃料上有了保障。

謝林斯基和他的學派關於加氫、脫氫、不可逆和選擇性催化作用等問題的研究上在世界科學中取得了首要的地位。他根本改變了認為飽和烴是一種惰性化合物的看法。謝林斯基的學生確定了各種的碳氫化合物：飽和烴與不飽和烴，環狀烴與非環狀烴的利用和互相轉變的方式。在這裏需要特別提出來的是，由謝林斯基、卡贊司基、布拉鐵、卡爾熱夫、謝維利亞諾娃、希奧娃、摩耳達夫斯基和卡木舍同時發現了烷烴的催化芳構化反應，這些研究工作在科學上引起了真正的變革，並已在工業中得到實現。

石油化學方面傑出的科學家那麥特金院士以自己在烴類疊合反應方面的出色發明和在研究蘇聯的石油方面充實了石油化學；他創造了許多新的生產過程，培養了蘇維埃新一代的石油化學家。

列別節夫院士在研究二烯烴疊合反應的基礎上，發明了新的人造橡膠工業。

在蘇聯，蘇維埃制度給祖國科學的蓬勃發展創造了史無前例的優越條件，其中石油化學科學就有很多規模巨大的科學研究所、新的設備以及工業基地。

科學研究工作的大門對廣大的有才幹的青年是大開着的。

為人民，為社會主義祖國服務的蘇聯科學，已成為人民性的科學。蘇聯科學的人民性，不僅表現在蘇聯人民對科學所給予的愛戴、

尊敬和支持上，還表現在人民自己積極參加科學的研究工作上，參加實際解決學術上的重大問題上。蘇聯科學大軍，作為一個科學上的先鋒隊，與千百萬的工業、運輸業和農業上的先進工作者、合理化建議者、革新者和發明家們保持着密切的聯系。在蘇聯榮獲斯大林獎金的人們中不僅有科學家和工程師，同時也有工業和農業上的先進生產者。這個事實就足以證明這點。

我堅信，你們，未來的石油化學和石油煉製的專家們將克服一切困難，以達到真正先進科學的頂點；這種科學不崇拜偶像，不怕挺身而出，反對那些垂死的舊的東西，同時也敏銳地傾聽着實踐、經驗的意見。我還堅信，被科學知識所武裝起來的你們，將會對中國勞動人民在人民領袖毛澤東同志領導下所建設的新生活作出巨大的貢獻。

第一篇 石油及組成石油的化合物的 一般化學性質

第一章 石油的一般化學性質

第1節 石油的化學性質及其元素組成的主要數據

石油屬於可燃性有機岩，即屬於由植物或動物等有機物遺骸生成的可燃性礦物。屬於這一類的物質，除石油外，還有煙煤、褐煤、泥煤、油母頁岩及地臘礦。

上述可燃性有機岩之間的化學性質是有很大差別的，這說明了石油生成的條件與煤的生成條件是完全不同的。

所有的在地球上動植物存在過的地質年代的沉積岩裏，都可以找到油層，即有被石油所浸潤了的沉積層。

在大多數的情況下，油田都是含有幾個組成不同的油層，因此在石油產地的名字前須加上油層的號數或說明石油沉積層的地質年代的名稱。例如大家都知道的埃邊區石油：馬卡特-侏羅及馬卡特-二三疊紀；第二巴庫土依馬澤區的某一石油稱為土依馬澤-泥盆紀石油等。

石油主要是由烷烴、芳香烴及環烷烴組成的。但即使是同一類的石油，各種烴類的化學構造也是極不同的，這樣就很自然地影響到石油餾分的物理及化學性質的不同。

石油烴類分子量的變化範圍很大：從分子量很小的氣體烷烴(CH_4)到分子量至1500—2000的烴類在石油中均有。

例如有人曾在某一石油的固態狹餾分中，發現分子量為1734、實驗式為 $\text{C}_{125}\text{H}_{234}$ 的化合物。

低分子的氣態烴類(石油氣體)呈溶解狀態存在於石油中。當石油從地下開採出來時，油層的高壓變為常壓；大部分的氣體就從石油中跑到大氣中。

有些石油中含有大量的高分子固態烴類，由於冷卻的關係，一部

分固態烴類在石油溶液中，有時在油井或貯罐中就直接分離出來。

爲了全面底研究石油的性質，在油礦採取試樣時，就必須考慮到這些因素。

在原油中還沒有很肯定地證實有烯烴及更不飽和的烴類存在。

有些學者不很肯定的認爲在加里采的某些石油及紅井(梯比里斯附近)石油中含有高分子量的〔類似烯烴的化合物〕，在奧格奧(美國)石油中曾發現有炔屬烴(6)。

在爪哇(印度尼西亞)的某一石油中曾發現含有大量的烯烴。這種石油的比重很大(0.970)、很粘、有松香味、其薄層在空氣中能變乾而成固態薄膜。在奧哈(庫頁島)石油中發現含有極少量的不飽和烴。

據推測，爪哇石油和其它石油之所以具有生膠傾向及不飽和化合物所固有的臭味，是由於在裏面有易於氧化的飽和性的基存在的緣故，例如帶活潑叔碳原子的有支鏈的異構烷烴或是帶側鏈的環烷烴。但是近年來基於對紅外線光譜的研究(269)，對二氧化氮在雙鏈上的加成作用的研究以及用臭氧和過氧化氫苯甲醯的氧化作用(270)的研究工作都令人信服地證明了在賓夕凡尼亞石油的餾分中有百分之幾的烯烴存在。

把那些關於石油中有乙炔屬烴存在的可能性不大的研究撇開不談，我們應當承認，在極少的情況下在年老的原油裏是含有烯烴的。這個結論可由在生成上與石油有關係的布里斯蘭區的天然地臘礦中有烯烴存在的資料證明(33,36)。

在某些石油產品中，烯烴的存在，乃是由於飽和烴在蒸餾時熱分解的結果。

在石油中，除了碳氫化合物外，還有少量的含氧，含硫及含氮化合物。石油中的膠狀物質屬於含氧化合物。

石油元素組成的變化範圍不大。在大部分的石油中，主要元素——碳的含量界於84—87%之間，氫的含量界於12—13%之間（參看表1）。

在大部分的石油中，硫、氮及氧的總含量一般都小於1%，但也有個別的石油含硫化合物的含量很多，硫的含量可達5%（如第二巴

石油的元素組成 [7]

表 1

號數	石 油	d_{20}	C	H	S	N	O
1	蘇拉罕	0.793	85.3	14.1	0.03	—	0.57
2	巴拉罕(輕質)	0.884	86.3	13.6	—	—	—
3	巴拉罕(重質)	0.930	87.0	12.1	0.44	—	0.5
4	比拿加定	0.911	87.0	12.3	0.15	—	0.55
5	格羅茲內	0.850	85.9	13.0	0.14	0.07	0.8
6	同 上	0.903	86.4	13.0	0.10	0.07	0.4
7	依希巴	0.875	85.9	12.6	2.95	—	0.43
8	邱索夫	0.950	84.9	9.3	4.2	—	1.10
9	土依馬澤	—	83.9	12.3	2.67	0.33	0.74
10	中國某地	0.855	83.5	12.9	—	—	3.6
11	羅馬尼亞(布希金納)	0.839	85.0	13.3	0.15	0.31	0.29
12	日本	0.881	84.5	13.1	0.83	0.27	0.77
13	美國(賓夕法尼亞)	0.874	84.9	13.7	0.5	—	0.9
14	墨西哥	0.926	84.2	11.4	3.6	—	0.80
15	印度尼西亞(沙拉巴克)	0.899	86.5	12.4	0.35	0.13	0.68
16	伊朗	0.837	85.4	12.8	1.06	—	0.74

庫的某些石油，蘇聯中亞細亞石油，墨西哥石油)。

石油的元素組成可在有機分析所用的特殊爐子的耐火玻璃管中用燃燒法測定(見圖 2)。

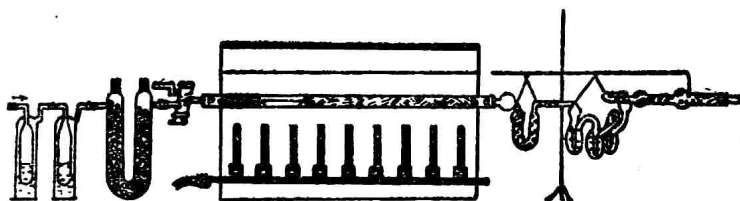


圖 2 燃燒爐

將石油試料在氧氣流中，在有氧化劑(CuO)存在的情況下進行燃燒，結果，碳變成 CO_2 ，氫變成 H_2O 。

水蒸汽可用氯化鈣吸收， CO_2 則可用 KOH 溶液吸收：根據鉀-裝置(裝有 KOH 吸收瓶)及氯化鈣管增加的重量就可算出 C 及 H 的含量。