

石油与天然气化学

(苏) B. A. 普罗斯库列雅科夫等著



化学工业出版社

21044

石油与天然气化学

〔苏〕B. A. 普罗斯库列雅科夫等编著

阙国和等译

李奉孝 梁文杰校



200424656

烃加工出版社

内 容 提 要

本书系统地论述石油的物理化学性质,石油及石油馏分的分离和研究方法,较详细地讨论了石油各族烃类的化学性质及化学反应、石油烃的热转化、氧化、催化转化以及加氢过程的基本原理。书中还介绍了主要石油产品的组成及使用性能。

本书适用于石油化工厂、炼油厂和有关科研设计等单位的科技人员阅读,也可供高等院校石油化工及应用化学专业师生阅读。

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

В. А. Проскуряков 等

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» ЛЕНИНГРАД

1981

*

石油与天然气化学

〔苏〕В. А. 普罗斯库列雅科夫等编著

阙国和等译

李奉孝 梁文杰 校

*

烃加工出版社出版

外文印刷厂排版

通县建新印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168毫米 32开本 12¹/₈印张 插页 326千字 印1—04000

1985年3月北京第1版 1985年5月北京第1次印刷

书号: 15391·5 定价: 3.45元

译者前言

有关石油化学方面的教材和教学参考书，五十年代我国曾出版过几种版本，至今已有二十余年，在这段时间内，石油化学工业取得了很大的发展，开发出了多种新型工艺，研制出了为数不少的新产品，科学技术的进步又为石油化学组成的研究以及反应机理的深入了解提供了有力武器，从而大大开阔了石油化学这门学科的知识领域。从事石油化学方面研究工作及教学工作的同志们，普遍反映需要一本能反映现代科学发展水平的新的石油化学教材。为了适应这种形势，我们翻译了苏联1981年出版的作为苏联高等学校教学参考书的“石油及天然气化学”(Химия Нефти Игаза)一书，以满足我国科技人员及高校教师及学生的需要。

和原有的石油化学书籍比较，该书的内容在以下几方面作了较多补充和改进：①石油化学组成的近代研究方法；②石油烃化学，特别是石油环烷烃化学；③石油烃的化学反应，尤其对石油烃的氧化反应和反应机理方面作了较详尽的阐述。

在翻译过程中，我们对原书中明显的错漏之处作了改正，并对个别章节中讲解不够清楚的地方作了补充，并加注作了说明。

参加本书翻译的同志有，华东石油学院炼制系阙国和（第三，四，五章）；王毓荣（第六，七，八，九章）；杨秋水（第十，十一，十三章）以及石油工业部科技情报所的唐冰（前言，绪论，第一，二，四章）；李成林（第十二，十四章）；范仲玉（第十五，十六章）。第一章部分由王福松校，全书译稿最后由李奉孝，梁文杰作了校对。

由于水平有限，译文难免有错误或不妥之处，欢迎读者批评指正。

译者

一九八四年四月

前 言

现有的石油和天然气化学高等学校教科书，虽然有许多优点，但却相当过时了，不能反映这一领域里所包括的现代知识的范围。

同时应指出，在完善石油和天然气一次加工过程的同时，近几年来还研制了二次加工的新方法，其有关资料只有在定期刊物和某些文献中才能找到。

本教科书除了石油和天然气化学这门课程的传统内容外，还要讨论石油和天然气一些主要加工过程的化学。

在石油化学方面，作者力求阐明在石油组成和性质研究方面的最新成就，并指出各种石油产品化学利用的发展方向。此外，本书还要介绍现有的和正在开发的某些主要石油加工过程。这些材料并不是重复石油化学合成中的问题，而在某种程度上与之有自然的联系。

绪论、第4和第10章由技术科学博士 Д. А. 罗森塔尔编写；第1、2、15和16章由化学科学候补博士 М. Г. 鲁金编写；第5、8章的烷烃和尿素以及硫脲生成络合物，第6章的气体烃和水的笼形包合化合物，以及第9章的烯烃和二烯烃的分离等三篇均由化学科学博士 А. А. 盖尔编写；第6、7、13章由化学科学候补博士 А. М. 瑟罗耶日科和化学科学候补博士 А. Е. 德拉布金编写；第9、11、12、14章由技术科学博士 В. А. 普罗斯库里亚科夫和化学科学候补博士 В. В. 格罗莫娃编写；第3章由地质-矿物科学博士 А. И. 博格莫洛夫编写。

本书内容结构的制订和校订工作是由技术科学博士 В. А. 普罗斯库里亚科夫和化学科学候补博士 А. Е. 德拉布金等完成的。

作者们清楚地认识到，本书还存在缺点，并将怀着感激的心

情接受读者的意见和要求。

作者们在此谨向本书的评阅人——里沃夫列宁勋章获得者工业大学——石油和石油化学合成教研室的工作人员，以及技术科学博士 H. P. 布尔西安表示谢意。

绪 论

在很久以前人类就知道石油。如把它用作点火用的混合物（巴比伦人、东罗马人），打仗前用石油涂抹（印第安人）。

从十八世纪起就用煤油照明住房和街道。十九世纪，随着内燃机的发明，石油开始成为各种类型运输燃料来源。

现在，石油是世界大多数国家的主要能源。陆路、水上和空中运输发动机，宇宙火箭的发射，以及发电站的发电都是利用石油生产的燃料。

但是，石油更合理的利用途径是化学利用，亦即用石油作生产塑料、橡胶、人造纤维、表面活性剂、肥料、农药和蛋白质的原料。

我们的文明社会对石油的依赖关系比对任何其他的某种个别产品都大。因此，石油成为最大的资本主义垄断组织的激烈竞争的目标，以及许多国际冲突和战争的原因。

二十世纪五十年代的标志是在波斯湾地区。最富饶油田的发现和全世界石油开采和加工速度的快速发展。石油在世界大多数国家的燃料能源构成中占据了主要地位。

1973年爆发了能源危机，引起油价猛涨，迫使人们懂得石油储量并非用之不尽，因此，要求更经济更合理地利用石油。其结果是世界上许多经济发达国家的远景石油开采增长速度有所放慢。

加快了石油作为化工原料更合理利用的步伐。

从1961年到1965年，在西欧石油作为化工原料增长17%，作为燃料增长7%。从1970年到1980年这十年内，全世界对用作化工原料的石油需求量增长了11%，而作为燃料来源的石油仅增长6.2%。但是，虽然石油在化学方面的应用比在燃料方面的应用

增长速度快，但这部分数量仍不大，1981年（按全世界各国平均计）约为8%。应指出的是，现在主要是石油的轻质部分用于化工目的。因此，在不远的将来，可能需要做出抉择——石油是用来生产汽油还是用来生产有机化工原料。

对石油用作有机化工原料的兴趣日益增加，从而促使更深入地研究石油的组成和性质，以及完善现有的石油加工方案，并制订出新的方案。

许多著名的苏联学者对这些问题进行了研究，如门捷列夫、拜尔施泰因、库尔巴托夫、马尔科夫尼科夫、科诺瓦洛夫、古布金、古尔维奇、泽林斯基、纳苗特金、卡赞斯基、多布良斯基。现在，埃马努埃尔、瓦索耶维奇、彼得罗夫及其他一些学者也在进行认真的研究。

许多外国学者大大地扩大了有关石油的知识。这首先是根据美国石油学会第六号科研项目的规划，在1928年由沃什博恩、罗西尼和梅伊尔等人对石油的组成开始进行系统研究工作。沃特曼和弗柳格捷尔与其同事（王涅斯、王韦斯田和其他人）的研究同样也很重要。

当前研究石油烃类的特点是，大力采用最新的物理-化学方法。研究的目的是对石油作出一般评价，规定石油在现有分类法中的位置并确定可能的加工方法。

现在已经制定出研究新油田石油的扩大方案。这一方案除了规定研究决定商品潜含量的石油和各石油馏分的一般物化特性外，还规定研究馏分的结构——族组成，测定蜡含量等。

每四年要举行一次国际石油会议，会上讨论石油开采、石油加工和石油化学工艺等问题。

在最近15~20年内，在原油和某些石油窄馏分的组成方面，积累了大量的实际资料。非常详细地研究了轻质（汽油）馏分的组成，直至其中的单体化合物。对中间馏分和润滑油馏分的烃类组成，以及燃料和部分润滑油馏分中所含有的杂原子化合物也进行了研究。对石油中组成最复杂的成分——石油高分子化合物的

研究工作也取得很大进展。

所有这一切都极大地深化了有关生产化工产品和燃料的各种石油加工过程的热力学和动力学基础的理论知识。这些知识反过来又成为建立原油深度加工新过程，改造现有过程以及提高产品质量的推动力。

目 录

前言

绪论

第一章 石油和天然气工业概况	1
1.1 主要石油和天然气产区	1
1.2 石油和天然气的开采, 原油加工前的预处理	5
1.3 石油炼制工业的发展阶段	12

参考文献

第二章 石油的分类	18
2.1 科学分类	18
2.2 工业分类	20

参考文献

第三章 石油的成因	24
3.1 石油的无机成因假说	24
3.2 石油成因的有机沉积—运移学说	26
3.2.1. 石油的原始有机物质	27
3.2.2. 有机残体的演变	30
3.2.3. 石油的初次运移	32
3.3 石油烃类的生成	33
3.3.1. 烷烃	34
3.3.2. 环烷烃	38
3.3.3. 芳香烃	41

参考文献

第四章 石油的物理-化学性质	43
4.1 石油和石油产品的物理性质	43
4.1.1. 密度	43
4.1.2. 分子量	45
4.1.3. 粘度	46

4.1.4.凝固点、浊点和结晶点	50
4.1.5.闪点、燃点和自燃点	51
4.1.6.光学性质	52
4.2 石油及石油产品的元素和族组成	56
4.2.1.石油的元素组成	56
4.2.2.石油产品族组成的测定方法	58
4.2.3.汽油的族组成	59
4.2.4.煤油和润滑油馏分的结构族组成	59

参考文献

第五章 石油与其气体组分的分离和组成研究方法	62
5.1 蒸馏	63
5.2 共沸精馏、萃取精馏、萃取和吸收	64
5.3 吸附	69
5.4 结晶	73
5.5 分离烃类的扩散方法	77
5.6 分离烃类的化学方法	79
5.7 色谱方法分离和分析石油和石油产品	80
5.8 石油的质谱分析方法	92
5.9 紫外和红外光谱	94
5.10 核磁共振	97

参考文献

第六章 石油烷烃	99
6.1 石油及伴生气中烷烃的总含量	99
6.2 气态烷烃	102
6.2.1.气体烃类	102
6.2.2.伴生气和凝析气田气的组成	103
6.3 液态烷烃	105
6.3.1.石油轻馏分的烃类	105
6.3.2.石油中间馏分的烃类	106
6.3.3.石油的类异戊二烯烃	107
6.4 固态烷烃	110
6.5 烷烃的性质	113
6.5.1.烷烃与脲素及硫脲的络合物	115

6.5.2. 气体烃和水的笼形包含化合物	118
6.5.3. 烷烃的主要反应	119
参考文献	
第七章 石油的环烷烃	124
7.1 概述	124
7.2 单环环烷烃	126
7.2.1. 环戊烷系的环烷烃	126
7.2.2. 环己烷系的环烷烃	128
7.3 多环的环烷烃	131
7.4 环烷烃的性质	138
7.5 环烷烃的主要反应	145
7.6 环烷烃的制备方法	148
参考文献	
第八章 石油芳香烃和环烷-芳香烃	151
8.1 概述	151
8.2 环烷-芳香环混合烃	152
8.3 芳香烃的性质	153
8.4 芳香烃在石油化学合成中的利用	159
参考文献	
第九章 在石油炼制过程中生成的不饱和烃	175
9.1 概述	175
9.2 不饱和烃的性质	175
9.2.1. 烯烃的分离	177
9.2.2. 烯烃的化学性质	179
9.2.3. 二烯烃的化学性质	182
9.2.4. 二烯烃的分离和鉴定	183
9.2.5. 乙炔的性质	186
9.3 烯烃和二烯烃在石油化学合成中的应用	188
参考文献	
第十章 石油的杂原子化合物和无机成分	
石油的杂原子化合物	193
10.1 概述	193
10.2 含氧化合物	194

10.3 含硫化物	199
10.4 含氮化合物	210
10.5 胶状-沥青状物质	212
石油的无机成分	228

参考文献

第十一章 石油烃的热转化	233
11.1 烃类气相热反应的基本理论	233
11.1.1. 过程的热力学	233
11.1.2. 过程的动力学和反应机理	234
11.2 烃类的气相热转化	238
11.2.1. 烷烃的转化	238
11.2.2. 环烷烃的转化	239
11.2.3. 烯烃的转化	240
11.2.4. 二烯烃和炔烃的转化	242
11.2.5. 芳香烃的转化	243
11.3 液相热反应的特点	245
11.4 高温裂解	246
11.5 石油焦的生成	247
11.6 石油和石油馏分热加工的工艺过程	248
11.6.1. 热裂化	248
11.6.2. 高温裂解	249
11.6.3. 焦化	250

参考文献

第十二章 石油和气体烃类的热催化转化	252
12.1 催化作用和催化剂概论	252
12.1.1. 氧化还原型催化剂的作用机理	252
12.1.2. 酸催化作用	253
12.1.3. 正碳离子反应	254
12.1.4. 催化剂的活性、选择性和稳定性	256
12.2 催化裂化	257
12.2.1. 烷烃的转化	257
12.2.2. 环烷烃的转化	258
12.2.3. 烯烃的转化	260

12.2.4. 芳烃的转化	261
12.2.5. 催化裂化催化剂	261
12.2.6. 过程的宏观动力学	262
12.2.7. 工业催化裂化过程	263
12.3 催化重整	264
12.3.1. 过程的化学原理	264
12.3.2. 重整催化剂	268
12.3.3. 重整的动力学和热效应	270
12.3.4. 工业催化重整	271
12.4 高辛烷值燃料组分的合成	272
12.4.1. $C_4 \sim C_6$ 烷烃异构化	272
12.4.2. 支链烷烃用烯烃催化烷基化	275
12.4.3. 烯烃迭合	278
参考文献	
第十三章 石油烃类及其衍生物的氧化	282
13.1 氧化反应机理	282
13.2 烃类的氧化	287
13.2.1. 烷烃的氧化	287
13.2.2. 丁烷和汽油的氧化	289
13.2.3. 环烷烃的氧化	294
13.2.4. 烯烃的氧化	296
13.2.5. 芳香烃的氧化	301
参考文献	
第十四章 石油炼制工业中的加氢过程	307
14.1 过程的分类	307
14.2 过程的化学原理	307
14.2.1. 催化加氢反应的分类	307
14.2.2. 加氢的热力学和催化剂	308
14.2.3. 双键位上的加氢	309
14.2.4. 芳烃加氢	309
14.2.5. 加氢裂化	310
14.3 工业加氢过程	310
14.3.1. 加氢精制	318

14.3.2. 加氢裂化	322
14.3.3. 烷基芳烃的加氢脱烷基化	327

参考文献

第十五章 石油产品的精制	331
15.1 精制的目的和方法	331
15.2 化学精制方法	332
15.2.1. 硫酸精制	332
15.2.2. 碱精制	336
15.2.3. 溶剂吸收精制	338
15.3 吸附精制和催化精制	338
15.3.1. 吸附精制	338
15.3.2. 催化精制	340
15.4 选择溶剂的精制方法	341
15.4.1. 渣油脱沥青	343
15.4.2. 选择精制	344
15.4.3. 润滑油馏分和柴油馏分的脱蜡	344

参考文献

第十六章 主要燃料和润滑油产品的组成与使用性能	347
16.1 石油产品的分类	347
16.1.1. 燃料	347
16.1.2. 石油润滑油	348
16.1.3. 石蜡和地蜡	353
16.1.4. 芳烃类	353
16.1.5. 沥青	353
16.1.6. 石油焦	354
16.1.7. 润滑脂	354
16.1.8. 其它用途的石油产品	354
16.2 汽化器式发动机燃料	355
16.3 喷气式发动机燃料	361
16.4 柴油	363
16.5 锅炉燃料	367
16.6 石油润滑油	368

参考文献

第一章 石油和天然气工业概况

1.1 主要石油和天然气产区

世界石油预测储量1978年为2,500~2,800亿吨, 探明储量估计为900~950亿吨。按国家和地区来说, 石油储量分布极不均衡。在中近东、北美、南美某些地区、北非、西非和东南亚蕴藏着最丰富的石油资源。世界上已经知道的约有3万个油田, 但其中只有15%属于大油田, 即其总的地质储量超过300亿吨, 而开采量为1~150亿吨; 30个可采储量超过5亿吨的油田属于大油田。

世界上最大的油田有(括号内的数字表示原始的可采储量), 沙特阿拉伯的加瓦尔(101亿吨)和萨法尼亚(29亿吨); 科威特的布尔干(22亿吨); 伊拉克的基尔库克(21亿吨)和鲁迈拉(18亿吨); 委内瑞拉的拉古尼亚斯(15亿吨); 阿尔及利亚的哈西梅萨乌德(14亿吨); 伊朗的加奇萨兰(15亿吨)、马荣(14亿吨)和阿加贾里(13亿吨); 利比亚的萨里尔(11亿吨); 美国阿拉斯加的普拉德霍湾(14亿吨)。

在苏联, 一些大油田分布在伏尔加河流域和乌拉尔、西西伯利亚、北高加索和外高加索、西乌克兰和科米苏维埃社会主义共和国。

苏联的主要石油产区如下:

科米苏维埃社会主义共和国

德日耶尔

乌辛

西塔布克

亚列格

白俄罗斯和波罗的海沿岸

克拉斯诺波尔

烈契察

奥斯塔什科夫

格涅金采夫

多林

伊兹别尔巴什

卡腊布拉克-阿恰鲁克

特罗伊茨克-阿纳斯塔西耶夫

马尔高别克

新德米特里耶夫

哈扬科尔

巴腊哈内

比比-埃巴特

比纳加金

布左夫宁

阿尔兰

巴夫林

波秋斯

韦捷诺夫

依戈罗夫

库列绍夫

卡缅诺洛日

克拉斯诺卡姆

欧森斯克

阿尔切金

拜图甘

舒帕里亚伊(立陶宛)

乌克兰

列利亚科夫

普利卢基

北高加索

斯塔夫罗波尔

哈德日

奥泽克苏阿特

阿塞拜疆

卡腊达克

油石头

桑加卡里-海上

苏腊哈内

鞑靼和巴什基亚

新耶尔霍夫

罗马什金

杜马兹

切克马古什

什卡波夫

乌拉尔

巴夫洛夫

帕克洛夫

亚林斯克

伏尔加河中下游

科罗布科夫

库列绍夫