

中国石油轻馏分的組成

张明南 陈汝熙 等著
徐文俊 楊振宇

科学出版社

中国石油轻馏分的組成

张明南 陈汝熙 等著
徐文俊 楊振宇

科学出版社

1962

內 容 簡 介

本书汇集了中国石油輕馏分組成的研究成果，第一部分詳細敘述了研究石油組成的近代物理和物理化学方法——精密分餾、液固色譜、催化脫氫分析环己烷烴、联合散射光譜和物理常数測定方法——的原理和試驗結果。第二部分敘述这些分析方法的建立、設備制造和操作方法，并且列出了应用这些方法分析中国主要油区七个汽油馏分（ $\sim 155^{\circ}\text{C}$ ）的单体烴的結果。这些分析方法对石油科学研究者和有机化学工作者都有用处。中国主要油区的汽油組成数据是关于中国石油的基本数据，对石油加工和石油的化学利用都是必要的。

本书供石油科学工作者和有机化学工作者参考。

中国石油輕馏分的組成

*

科学出版社出版（北京朝陽門大街 117 号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1962 年 12 月第 一 版	书号 2653 字数：344,000
1962 年 12 月第一次印刷	开本 . 787 × 1092 1/16
(京) 0001-1,300	印张 . 15 1/8

定价：2.20 元

前 言

本书是几年来从事中国石油組成(汽油餾分)研究的总结。

研究石油的組成,使我們了解不同石油的性質和特点,以便根据性質和特点加以合理利用,指出加工和改質的方向,并且有助于闡明石油地質与組成的关系和石油的成因問題,使石油地質得到发展。所以这是一項有实际意义和理論意义的基础性研究。

从新中国成立以来,我国工、农业、交通运输、文教卫生等各方面的飞跃发展,特别是1958年以来的大跃进,取得了史无前例的輝煌成就。祖国的石油工业也以惊人的速度发展着。为了适应这种高速度发展的需要,因此将祖国各地主要石油汽油餾分的組成和性質的資料,汇编成册出版。

我国劳动人民早在二千年前,就已在陕北延安一带发现了石油。由于长期处于封建社会和半封建半殖民地社会,我国的石油工业和其他工业一样,一直没有得到应有的发展。旧中国关于石油科学的研究,也是非常薄弱的。在抗日战争时期,还不能进行原油评价,当然更談不到象石油組成和性質这样的基础性研究。

新中国成立后,石油科学的研究情况,迅速起了变化。在理論联系实际的原則指导下,一方面大力配合第一个五年計劃工业建設,同时相应地开展了基础性的研究。党預見到新中国的石油工业必将大大发展,对中国石油的組成和性質,必須进行研究,以了解天然石油資源的基本情况,使祖国石油得到合理的利用,促进生产的高速度发展;并且根据当时的具体情况,指出我們應該向苏联学习,在研究工作中貫徹集体研究的精神。就是这样,在党的领导下,旧日是空白点的石油組成研究,迅速地从无到有、从小到大地成长起来。从1955年以来,陸續研究了中国主要石油汽油餾分的組成,并带动了精密分餾、色譜、光譜和純烴合成等方面的工作。

本书分为二部分。第一部分是关于汽油餾分单体烴研究方法的研究結果,第二部分是中國主要油田汽油餾分的单体烴組成,还有关于烴的光譜譜綫和物理化学性質的附录。各章編写人員:第一章緒論——張明南;第二章精密分餾、第三章液固色譜和第十一章烷烴和环戊烷的精密分餾——楊振宇;第四章催化脫氫分析环己烷烴——陈汝熙;第五章光譜分析和第十二章光譜分析烷烴和环戊烷烴——徐文俊;第六章一些物理化学常数測定法和第七章分析流程和原料油分割——侯企賢;第八章气态烴的分析和第九章芳香烴的分离和分析——王文硯;第十章环己烷烴的分离和分析——侯企賢;第十三章中国主要石油汽油餾分的单体烴組成——張明南、陈汝熙;附录——陈汝熙、刘庆荣。各章都經過上述編写人員討論。在編写过程中,中国科学院兰州分院和石油研究所兰州分所党政領導同志曾給予許多具体指导和热情的支持。

由于我們工作經驗不足,水平不高,錯誤和不当之处,在所难免,請讀者多指正。

著者 1960年3月

目 录

前言	vii
----	-----

第一部分 研究石油汽油馏分组成的方法

第一章 緒論	1
一、研究石油组成的意义	1
二、国外的研究情况	4
三、我国的研究情况和今后发展方向	6
第二章 精密分餾	9
一、基本原理	9
(一)分餾原理 (二)溶液性质 (三)分餾柱种类 (四)分餾柱的各种影响因素	
二、分餾柱的评价	18
(一)分餾柱的评价方法 (二)波形填充物分餾柱的性能 (三)三角綫圈填充物分餾柱的评价 (四)高效能分餾柱的性能	
三、結論	29
第三章 液固色譜	31
一、緒言	31
二、基本原理	31
(一)迎头法 (二)置換法 (三)冲洗法 (四)影响液固色譜的因素	
三、直餾汽油芳香烴的液固色譜分离	34
(一)定量分析(置換法) (二)定量分离(冲洗法)	
四、結論	38
第四章 催化脫氫分析环己烷烴	40
一、緒論	40
二、环己烷类烴的催化脫氫	43
(一)脫氫催化剂 (二)甲基环己烷在鉑炭催化剂上的条件試驗 (三)各种环己烷的催化脫氫	
三、几种烴类的副反应試驗	46
(一)飽和烴在鉑炭和鉑鉄炭催化剂上的反应 (二)不同流速下飽和烴的轉化	
四、已知混合物中环己烷烴的分析	49
(一)二元混合物流速試驗 (二)多元混合物流速試驗 (三)多元混合物浓度試驗	
五、結論	51
第五章 联合散射光譜	54
一、原理	54
二、仪器設备	56
(一)摄譜仪 (二)比长計及測微光度計	
三、操作条件的选择	58

(一) 螢光光譜的強度分布	(二) 狹縫	(三) 電流	
第六章 物理常數的測定			63
一、比重			63
二、溴價			64
三、苯胺點			65
四、錫點			66
五、折射率			67

第二部分 中國石油汽油餾分的單體烴組成

第七章 分析流程和原料油的分割	71
一、分析流程	71
二、原油分割	72
(一) 实沸点蒸馏方法 (二) 汽油馏分的精确分割	
第八章 气态烃和轻馏分的分析	75
一、气态烃分析	75
(一) 试剂 (二) 操作方法 (三) 结果的计算	
二、轻馏分的分析	77
(一) 低温分馏装置 (二) 操作方法 (三) 结果计算	
第九章 芳香烃的分离和分析	82
一、硅胶预处理和活性测定	82
二、芳香烃含量测定	83
三、芳香烃的液固色谱分离	84
(一) 烷烃-环烷馏分 (二) 烷烃-环烷-冲洗剂馏分 (三) 芳香烃-冲洗剂馏分 (四) 芳香 烃-乙醇馏分	
四、芳香烃馏分 E 的分馏	86
五、硅胶回收	87
第十章 环己烷烃的分离和分析	88
一、催化脱氢装置	88
二、催化剂制备	89
(一) 载体处理 (二) 三氯化铁的制备 (三) 铂氯酸的制备 (四) 铂铁炭催化剂的制备 (五) 铂的回收 (六) 活性试验	
三、环己烷烃的催化脱氢	91
(一) 试验前的准备工作 (二) 试验操作	
四、脱氢产品中芳香烃的分离和分析	92
第十一章 烷烃和环戊烷烃的分馏	94
一、分馏柱填充物的制造和填充方法	94
(一) 波形填充物的制造 (二) 三角线圈填充物	
二、高效能分馏柱的制造	96
(一) 真空保温套管的制造方法 (二) 分馏柱构造	
三、分馏的操作步骤	102
(一) 准备工作 (二) 实验操作 (三) 数据的整理	
第十二章 光谱分析	105

一、装样品及暗室操作.....	105
(一)散射管的准备 (二)样品的装入和净化 (三)暗室操作	
二、定性分析.....	106
(一)测量波数的方法 (二)定性分析	
三、定量分析.....	111
(一)测量谱线的相对强度 (二)定量分析	
第十三章 中国主要石油汽油馏分的单体烃组成.....	117
一、克拉玛依油汽油馏分的组成.....	117
(一)汽油馏分的蒸馏切割 (二)气体(KA_1 , KA_2)和轻馏分(KB , KC)的研究 (三)主馏分 KD 的研究 (四)总的结果	
二、玉门老君庙汽油 $85\sim 125^\circ$ 馏分的单体烃	127
(一)芳香烃的分离和分析 (二)环己烷类的分析 (三)烷烃-环戊烷族烃的分析 (四)总的结果	
三、玉门老君庙 K , L , M 三油层汽油的组成	132
(一)轻质油组成 (二)芳香烃的分离和分析 (三)环己烷烃 (四)烷烃-环戊烷烃馏分 (五)单体烃组成	
四、玉门炼油厂汽油的组成.....	140
五、延长汽油馏分的组成.....	144
六、讨论.....	148
(一)族组成和性质 (二)汽油内的主要单体烃 (三)按碳数的族组成 (四)单体烃的结构比较	
附录 汽油馏分 160° 以下单体烃的谱线和物理化学性质	152

第一部分 研究石油汽油馏分组成的方法

第一章 緒 論

一、研究石油组成的意义

石油是地球上储量丰富、组成复杂的天然资源。人类很早就应用石油。在二千年前，我国劳动人民就在陕北延安一带发现了石油^[1]，并且多方面用作照明、润滑、制造碳黑、医药、改造江流和火攻武器等。由于人类生活的需要，各种机械的诞生和发展，石油已成为现代国民经济和国防工业上不可缺少的燃料、润滑剂和化学品的主要来源。石油工业已成为我们社会主义国家大型工业之一。各国科学家对石油本身的深入了解，作了长期的深入研究。这些研究的目的是深入了解石油的组成和性质，以便综合地、合理地加以利用；同时阐明石油起源和形成过程，有助于石油地质的发展。

石油的综合利用，取决于石油的组成和性质。例如，我国玉门和克拉玛依二大油田的石油，性质上有显著的区别（参考表 1-1）。克拉玛依油的特点是含蜡少，凝固点低，可以

表 1-1 玉门油和克拉玛依油的组成和性质^[2,3]

性 质	玉 门 原 油			克 拉 玛 依 原 油		
比重, d_4^{20}	0.8698			0.8679		
粘度, ν_{30} , 厘沱	28.4($\nu_{30.19}$)			40.1		
蜡含量, %(重)	8.3			2.0		
蜡熔点, $^{\circ}\text{C}$	47.5			50		
硫含量, %(重)	0.11			0.04		
胶质(硫酸法), %	48			44		
沥青质, %	14			0.01		
残炭, %	5.1			3.7		
凝固点, $^{\circ}\text{C}$	+8			-50		
酸值, KOH 毫克/升	0.4			0.78		
族组成%	烷 烃	环 烷	芳 香 烃	烷 烃	环 烷	芳 香 烃
初馏~60°	100	0	0	97.1	2.9	0
60~95	59.5	37.2	3.3	84.1	12.9	3.0
95~122	50.6	41.4	8.0	61.4	34.3	4.3
122~150	51.2	38.4	10.4	50.0	42.5	7.5
150~200	50.1	41.4	8.5	35.5	56.8	7.7

制取喷气发动机燃料、低凝固点柴油或低凝固点航空润滑油。玉门油含蜡多，可以制取汽油、煤油、柴油和一般车用润滑油。所以研究石油的组成和性质，是合理利用石油的第一步。

由于各种内燃机、燃烧机械和各种机械的发明和不断发展，对石油产品的数量和质

量,提出了更高的要求。从石油直接得到的产品已不能满足这个要求,要解决这个矛盾,首先要了解石油本身是否含有某种特殊性能的成分以便从其中制取合格产品;其次是通过加工方法,使石油的某种低质量的成分变为高质量的成分,使某种暂时需要量不大的产品变为大量需要的产品。这些工作都必须根据石油组成来进行。近四十年来,航空工业和高压压缩比内燃机问世后,要求高辛烷值和高品位的汽油,科学家乃致力于石油组成的研究,发现石油内异构烷烃如 2,2,4-三甲基戊烷有很高的辛烷值,而正构烷烃如正庚烷的辛烷值最低,并从这些研究结果,得出烃分子结构和辛烷值之间的规律。烃的辛烷值,依下列次序递减:

芳香烃 > 异构烷烃 > 不饱和烃 > 环烷烃 > 正构烷烃。

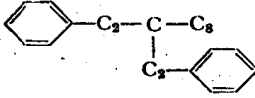
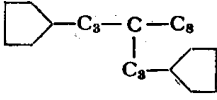
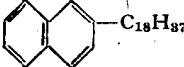
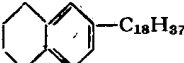
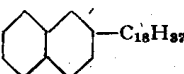
并且同一族烃,由于分子结构不同,辛烷值也不同(参见表 1-2)。

表 1-2 一些烃的辛烷值^[5]

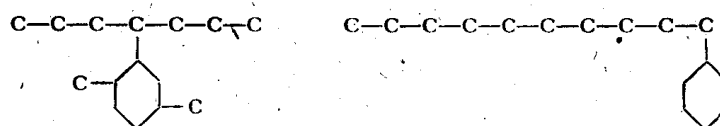
烃 名	结 构	沸点, °C	辛 烷 值
正 辛 烷	$C-C-C-C-C-C-C-C$	125.67	20 ¹⁰⁰
异 辛 烷		99.24	100
2,4,4-三甲基戊烯-1		101.36	86.5
2,4,4-三甲基戊烯-2		104.85	86.2
甲基环戊烷		71.81	80.0
1,1-二甲基环戊烷		87.85	92.3
1,2-二甲基环己烷(反)		123.41	78.7
乙基环己烷		131.78	40.8
乙基苯		136.19	97.9
邻二甲苯		144.41	100.0

较好的润滑油要具有低的凝固点、高的粘度指数和强的抗氧化性能。只有那些具有一定结构的烃才有这些性能(参考表 1-3)。这些重要规律的发现,给科学家指出了石油加工的研究方向。关于增加汽油内芳香烃、异构烷烃和环戊烷烃含量的烃转化的研究,减少正构烷或使它转化的研究,辛烷值添加剂的研究,得到良好润滑油的研究,就成为近代石油研究的主要内容。这些研究结果应用到工业上,就成为近代石油工业上主要加工方法如催化裂化、热裂化、铂重整、环化脱氢、加氢异构化、烷基化、聚合、润滑油的溶剂精制和加氢精制等等。现在由于喷气发动机在航空工业和火箭导弹方面占有极重要的地位,喷气

表 1-3 一些高分子烴的結構和性質^[7]

烴 結 構 式	凝 固 点, °C	粘 度 指 数
$\begin{array}{c} \text{C}_8-\text{C}-\text{C}_8 \\ \\ \text{C}_8 \end{array}$	-13.8	116
	-54	70
	-40	119
 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	—	140
 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	—	150
 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	—	144

燃料的研究已成为燃料化学家的主要任务之一。一般噴气燃料要求发热量高，热安定性和抗氧化性能良好，炭沉积少，結晶点低，比重大。这些性能同样和烴的分子結構密切联系着。例如中心碳原子上含有甲基的异构烷烴的容积发热量比同分子量的正构烷烴高 5—7%，而后的結晶点要比前者高得多。环己烷与异构烷烴的中心碳原子結合的烴有較大的比重和容积发热量，如 3,6-二甲基-4-环己基庚烷 (I) 的容积发热量就比环己基



I. $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, 分子量 210.4

II. $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, 分子量 224.4

癸烷 (II) 高 5%，尽管后者的分子量大于前者^[4]。虽然烴的某种性質如发热量是有限度的，噴气燃料和高能燃料的研究也已超出石油的范围，但是在一定时期內，从石油制取噴气燃料，由于来源丰富，成本低廉，还是占有极重要地位。研究石油組成和使用性能的关系，掌握其中規律，并指出加工改質的方向，就是当前石油化学家的任务。所以可以看出石油工业发展的成就同石油及其产品的組成研究是分不开的。石油加工能否进一步发展，必須正确估計我們在石油組成研究方面的水平。

石油用作燃料和化学品的原料的綜合利用，是现代发展的趋势，而用作化学品原料的比重日益增加，以后更会增大。因为从发展来看，石油作为能源，其重要性逐漸减小，也是很經济的利用，而化学品对国民經济的重要性，不低于燃料。現在从石油制取宝貴化学品，已得到很大的发展，其規模之大，使得石油化学品合成逐漸成为一个独立領域。苏联在苏共第 20 次党代表大会后，特別強調这方面的发展，并訂出了具体措施，就足以說明其重要意义。因为石油含有芳香烴、烷烴、环烷烴、烯烴等成分，是重有机合成的最主要的原料。从石油可以得到苯、甲苯、二甲苯、异丙基苯、乙炔、乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、环戊二烯、苯乙烯、酚、甲醛、甲醇、环氧乙烷、合成氨、尿素、丙腈腈等等。这些都是国民經济中占有重要地位的化学肥料、农葯、杀虫剂、合成橡胶、合成纖維、合成树脂、塑料、洗滌

剂等必不可少的原料,也是国防和尖端技术上所必需的特殊材料如耐高温材料、高强度材料、有机半导体、抗辐射材料等的主要原料。没有这些新型材料,就会阻碍尖端科学技术的迅速发展。从石油制取化学品,关系到石油的深度加工、烃的化学转化、产品的分离和提纯等等问题。这些加工过程的提高和完善,必需以石油组成研究为基础。

关于石油组成的研究,是合理利用石油作为燃料和化学合成品的基本环节之一,同时也是研究石油地质的基本内容之一。根据现有材料可以断定各地区的,甚至同一油井不同地层的石油组成,有时相同,有时不同。这种化学组成的差异主要是由于:

- (1)生成石油的原始生油母质的不同;
- (2)石油在形成过程中物理化学条件的不同;
- (3)石油形成后聚集时所处环境的不同。

第一个原因关系到石油起源问题。直到现在,石油起源有无机、有机、无机-有机混合等起源学说,迄未完满解决。如何借组成研究之助解决石油成因问题,以便在祖国地下找出更多石油,是一个艰巨而光荣的任务。

原始生油母质在石油形成过程中,受到了热(温度)、细菌、 α -射线、天然催化剂和压力的单独或综合的影响,因而对石油化学组成引起变化。原始生油母质是什么,影响石油组成的主要因素是什么,迄今未有定论,因此石油地质的发展,受到一定程度的限制。例如苏联著名石油地质学家古勃金(Губкин)院士主张石油的有机起源学说,并认为这是决定组成不同的主要因素。苏联奥勃里亚德契柯夫(Обрядчиков)^[8]认为决定石油组成的多样性,主要是石油形成时条件(温度、压力、催化剂和时间)的不同。在250—300°下就形成“高温石油”。这种石油含有较多的芳香烃和较少的环烷烃,而环烷烃中以环戊烷烃为主,烷烃以正构为主。在150°或更低温度,就生成“低温石油”,其中芳香烃少,环烷中以环己烷烃占多数,烷烃以异构为主。石油起源、生成过程和地质的关系,是一个十分复杂的问题,必须由化学家和地质学家密切合作,付出大量劳动,才能对这个既具有重大理论意义又有实际意义的问题,作出有益的贡献。

二、国外的研究情况

石油组成的研究,既是发展石油加工过程和石油化学利用的基础,所以石油工业较为发达的国家,如苏联、美国、英国、荷兰等对石油组成进行了大量的研究工作。

俄国是很早发现和应用石油的国家之一,所以远在1881—1883年,俄国化学大师貝尔斯坦(Ф. Ф. Бейльштейн)和庫尔巴托夫(А. А. Курбатов)^[9],門捷列夫(Д. И. Менделеев)^[10]和馬尔柯夫尼可夫(В. В. Марковников)^[11]等就开始研究石油的组成。馬尔柯夫尼可夫并在卡夫卡茲(Кавказ)石油里发现了环烷烃。由于帝俄时代部分工业还操纵在外国资本家手里,并且在技术上只能应用硝化、氯化、磺化等化学方法,对石油组成的研究,仅是几个科学家的活动。只有在十月革命成功后,苏联在这方面的研究,才得到迅速的发展。

苏联的社会主义社会制度,給科学研究开辟了广阔的道路,随着几个五年计划胜利接着胜利地实现,石油工业迅速发展,而工业生产水平的高涨,又为科学研究提供技术设备,所以对石油组成的研究,在苏联得到很大的发展。苏联科学家泽林斯基(Н. Д. Зелинский)院士和納繆特金(С. С. Наметкин)院士等对石油组成进行了许多研究工作。在1941年

将这方面的工作进一步組織起来,有計劃地进行研究。苏联科学院物理研究所和有机化学研究所合作,在兰德斯貝尔格(Г. С. Ландсберг)院士和卡贊斯基(Б. А. Казанский)院士领导下,有計劃地开展了这方面的工作。他們总合了前人的研究成果,采用了新的分析技术,創立了新的研究汽油馏分組成的綜合法^[12]。这个方法应用液固色譜吸附法,将芳香烴除去,然后用泽林斯基的催化脫氫方法,使环己烷烴脫氫而生成芳香烴,再按液固色譜法除去芳香烴,余下的环戊烷和烷烴,因为联合散射譜綫强度相近,应用联合散射光譜来分析。芳香烴也用联合散射光譜分析。这些烴的标准譜綫,是由有机化学所合成純烴,由物理研究所摄制而成,可以应用在各种联合散射光譜仪上。这个方法的特点是分析速度快,2—3个月就可以分析一个汽油的組成;既可分析汽油內各族的单体烴,也可以用来分析某族的单体烴;可以普遍推广,因为蒸馏、液固色譜、光譜仪等設備要求不高,更重要的是不要自备一套光譜純烴,这样,被認為工作繁重、技术要求高、時間长、在一般研究單位內不能进行的石油組成工作,就在苏联遍地开花,并为工厂控制生产提供了条件,組成分析直接为生产服务。由于各单位都研究石油組成,苏联各地主要油区的組成研究,基本上都已完成,为合理利用石油提供了基本数据;对苏联石油工业的发展起了应有的作用。他們并在抗击法西斯侵略的卫国战争期間,分析敌人的航空汽油組成,直接为保卫祖国服务。

現在他們除积累汽油馏分的組成数据并总结規律外,并向深和广两方面发展。在苏联科学院副院长托普切夫(А. В. Топчиев)^[13,14]院士领导下,苏联科学院石油化学合成研究所进行煤油馏分組成和裂化汽油組成的研究;在謝尔吉音柯(С. Р. Сергиенко)^[15,16]博士领导下进行重油、特別是胶质和瀝青的組成研究。由于苏联目前最大油田第二巴庫为高硫石油,所以对石油內的硫化物开展了大量的研究工作。这方面主要是在苏联科学院巴什基里亚分院(Башкирский филиал АН СССР) [奥鮑林采夫(Р. Д. Оболенцев)^[18]博士领导]和苏联科学院石油化学合成研究所[嘎里潘(Г. Д. Гальперн)^[17]博士领导]內进行。全苏炼制研究所(ВНИИ НП)^[19]則对潤滑油馏分的組成进行了大量的研究工作。可見苏联对石油組成的研究,已全面展开,并且已取得卓越的成績。随着苏共中央提出大力发展化学工业的指示,石油組成的研究必将会有更大的发展。

在美国系統地研究石油单体烴組成,已有三十余年的历史^[20,21]。在1926年美国国家标准局开始研究石油組成,次年划归美国石油协会领导,正式成立石油烴組成分析、分离和性質研究組(研究組6)。他們对渥克兰荷瑪(Oklahoma)的彭卡城(Ponca city)原油进行了系統的、深入的研究。他們应用液固吸附色譜除去芳香烴,再用200理論层的高效能精密分餾得到窄馏分。这些窄馏分根据分子結構类型,应用抽提蒸馏、共沸蒸馏或液固色譜分离等方法得到純烴,并測定純度和物理化学性質。到1959年6月仅从一个石油中分离和鑑定了172个^[20]烴,并发现了几个环庚烷和双环化合物。潤滑油馏分也已开始研究,但尚未得到一个純烴(正构烷烴除外)。这个方法的特点是从石油得到純烴,在定性方面起了作用。但是工作量大,进度慢,技术装备要求高,到現在他們已化費了百余万美元和300人年以上的工作量,所以只能局限在一个专业研究机构內进行。在第二次世界大战期間,他們分析了航空汽油的烴組成,如烴化油,聚合油和催化裂化原料等^[22,23]。此外还陸續設立了和組成研究有关的工作組:高分子烴的合成、分离和性質(研究組42);烴及其产品的基本数据(研究組44);低分子烴的合成、分离和性質(研究組45);石油內硫化物

的合成、性質和鑑定(研究組 48); 烴的热力学性質(研究組 50); 石油內氮化物(研究組 52)。

英国約在 1940 年开始石油組成的研究。除个别石油公司进行研究外, 英国石油协会 (Institut of Petroleum) 曾进行合成純烴、摄制光譜譜綫的工作, 用紅外光譜和質譜来研究石油的組成, 現已停止。

荷兰着重研究石油重餾分的組成。他們在华脫曼环結構分析的基础上, 創立了 N-d-M 法^[24], 可以用来分析潤滑油餾分的結構。

三、我国的研究情况和今后发展方向

我国勤勞、聰明和勇敢的劳动人民, 在历史上对石油的开发和利用, 作出了首創的和卓越的貢獻。根据历史記載, 远在公元前一百年左右, 就已发现以現在延長油矿为中心的石油^[1]。在公元 267 年左右, 又在以現在玉門油矿为中心的地带发现了石油(当时称为唐漆)^[25]。到唐宋时, 石油称为“石脂”、“石烛”^[26], 宋代文学家和科学家沈括把它定名为石油^[27]。就是石油用作照明、潤滑、葯物、碳黑、火攻武器等, 根据历史記載, 在我国也有近千年历史。而且在公元 1521 年(明正德末年), 在四川嘉州(現在的犍为一帶)开凿了世界上第一口油井^[28]。比美国把 1859 年狄立克浅井自封为世界首創的油井还早 339 年。历史說明我国劳动人民对石油工业技术作出了很大的首創性貢獻, 就在 15~16 世紀, 我国已經有了較成熟的石油开采及利用了。

但是, 由于我国长期处在封建或半殖民地半封建社会, 生产力未得到发展, 工农业的生产一直很落后, 因此科学也得不到应有的发展, 石油工业也不例外。

解放后, 各方面的情况不断发生显著的、飞跃的欣欣向荣的变化, 石油工业和与其相适应的石油科学研究也毫不例外。在短短十年內, 我国钻井进尺数达 258 万米, 为解放前 42 年(由 1907 年陝西延長开凿現代化油井起到 1948 年止)中钻井总进尺数三万米的 86 倍, 大大扩大了旧有的玉門独山子、延長的油田, 并开发了新的大油田克拉瑪依、柴达木和川中, 已探明其他油、气田四十余处。煤和頁岩还不計算在內。解放前 42 年中, 原油总产量不过 278 万吨, 近十年中, 原油产量直綫上升, 到 1958 年年产量已达 225 万吨, 1959 年年产量約为 370 万吨, 一直以高速度飞跃发展。現代化的大炼厂也相繼投入生产, 石油产品已达数百种。特別从 1958 年大跃进以来, 在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下, 貫徹二条腿走路的方針, 石油工业更快的发展是可以預期的。

随着石油工业飞跃的发展, 石油科学研究事业也得到飞跃的发展。在旧中国是空白点的石油組成的研究, 也就在新中国成立后誕生了。十年来做了一系列的工作: 进行了天然气和石油气組成的研究, 并正向煤油和更高餾分方面发展, 基本上創立了一套分析研究一般气体和希有气体的系統分析方法; 在石油組成研究方面已奠定了一定基础, 发展和創立了研究石油組成的近代分析方法。对頁岩油和煤焦油組成的研究, 也已开始, 并取得了很好的成績。

关于中国石油組成的研究, 大部分是在中国科学院石油研究所和兰州分所进行的。他們建立了一些近代的分析方法, 并对色譜和光譜等近代方法, 进行了專門的研究。

精密分餾方面, 我們研究了波形填充物和三角螺旋填充物分餾柱的操作性能, 确定了回流比、流出速度、蒸发量、滯留量等对分离度的影响。150 或更高理論层数的分餾柱, 完

全可以自制。

催化脫氫是我們所用的唯一化学方法。在催化脫氫条件下,环己烷类烴是否定量变为芳香烴,其他烴类的反应程度如何,是决定能否应用催化脫氫的二个主要因素。我們研究了环己烷烴定量轉化为芳香烴的条件,也确定了其他烴类的反应程度随着空間流速的增大而減少。研究汽油餾分内环己烷烴的最佳脫氫条件是:空間流速 1.8~2.4 升/小时/升,温度 300°。这时环己烷烴轉化率在 95~99%,而其他烴的轉化率在 1% 以下。

在分离芳香烴时,我們以冲洗法代替頂替法,这样操作簡便,分析損失少。在联合散射光譜方面,肯定了全部操作条件和分析誤差。

我們应用这个方法先后分析了玉門汽油 85~125° 鉑重整原料油,玉門油 K, L, M 三层和炼油厂汽油,克拉瑪依,延长等中国主要油田的汽油餾分的单体烴組成。这些研究成果就是本书的主要内容。

汽油一般仅占原油的 10~20%。研究汽油的組成还不能了解石油的全貌,也不能完全滿足石油加工和化学利用的要求,所以研究汽油以上餾分的化学組成,是必然的趨勢。另一方面,热裂化和催化裂化所得的燃料,在石油燃料中仍占据重要地位,而其中含有寶貴的化学品。研究裂化产品的組成,对于改进加工方法、选择催化剂、提高产品质量和制取化学品,都有重要意义。这方面應該特別注意烯烴性质的研究。苏联正在研究从裂化汽油中提取苯乙烯。就我国目前情况來說,研究煤油直到潤滑油和重殘油的組成和石油加工产品(主要是裂化产品)的組成,是石油組成研究者的主要任务。

煤油以上餾分和石油加工产品的化学組成,显然不同于輕餾分。在这些餾分中,除輕餾分中所含有的芳香烴、环己烷烴、环戊烷烴、正构和异构烷烴外,还有环庚烷、双环化物、芳香烴-环烷和在不同环上帶有支鏈烷的烴,直鏈烯烴和环烯等。而这些烴的同分异构体又是多种多样的。复杂的烴結構,增加了組成研究的困难。近三十年来,石油組成研究取得了較大的成就。这是同高效能精餾、色譜方法、光譜方法等的发展和愈趋完善分不开的。为了研究高餾分的組成,必須首先研究一些高效能的分离方法和高灵敏度的分析方法,例如高效能減压精餾、分子蒸餾、热扩散、液固色譜、液液色譜、汽液色譜、抽提結晶、分子篩、質譜和紅外光譜。除質譜和紅外光譜外,其余方法都能將烴类按分子大小或烴的結構类型分离,汽液色譜并可用作定量分析,它的分离效能可达 10000 理論层以上,这是其他方法无法达到的。这些方法各有特点,应用在石油組成的研究上,尙待进一步改进和研究。

研究上述物理和物理化学方法,必須具备足够数量的高純度烴。純烴的制备是一项工作量很大、困难很多的工作,也是一项具有很大实际意义的基础性研究,对石油化学发展是不可或缺的。測定这些純烴的物理化学常数,对石油工业和有机化学工业都有重要意义。

随着祖国社会主义經濟建設飞跃的发展,石油組成研究工作,象其他石油科学研究一样,也必須有而且一定会有飞跃的发展。今后必須結合煤油餾分、潤滑油精制、重殘油加工和石油的化学利用,大力开展石油組成的研究,与此同时,石油組成研究必須和石油地質研究配合。这样,我們不仅可以了解石油組成的本質,并有可能總結出石油組成与使用性能的規律,为石油加工利用指出新的研究方向。

参 考 文 献

- [1] 班固:后汉书卷二十八,地理志第八;并见酈首元,水经注卷三.
- [2] 玉门原油评价报告,科学院石油研究所内部资料,1956年4月.
- [3] 陈水海、张寿增等:克拉玛依原油化学组成分析,中国科学院石油研究所煤碳研究室报告集刊,2(1958).
- [4] А. В. Топчиев, Состав и Свойства Нефтей и Бензино-Керосиновых Фракций, стр. 15, Изд-во АН СССР, Москва (1957).
- [5] Р. А. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, гостехиздат (1953).
- [6] А. Д. Петров, Химия Моторных Топлив, стр. 47, изд-во АН СССР (1953).
- [7] А. Д. Петров, 同上, стр. 368, 380 (1953).
- [8] С. Н. Обрядчиков, Неф. хоз. № 3—4 (1946).
- [9] Ф. Ф. Бейльштейн, А. А. Курбатов, ЖРФХО, 15, 5 (1883).
- [10] Д. И. Менделеев, ЖРФХО, 15, 3 (1883).
- [11] В. В. Марковников, В. Н. Оглоблин, ЖРФХО, 15, 237 (1883).
- [12] Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 100 (1951).
- [13] А. В. Топчиев, Состав и Свойства Нефти и Бензино-Керосиновых Фракций, стр. 443, Изд-во АН СССР (1957).
- [14] А. В. Топчиев, Химия и технология топлив и масел, № 7, стр. 60 (1959).
- [15] С. Р. Сергиенко, Состав и свойства высокомолекулярной части нефти, стр. 245, Изд-во АН СССР (1957).
- [16] С. Р. Сергиенко, Труды Института Нефти, том VIII, стр. 35—52, Изд-во АН СССР (1956).
- [17] Г. Д. Гальперн, В. Г. Лукьяница, Состав и свойства высокомолекулярной части нефти, стр. 333, Изд-во АН СССР (1957).
- [18] Химия Сера-органических Соединений, Содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, том I, УФА (1958).
- [19] Химический Состав и эксплуатационные свойства смазочных масел, гостехиздат, Москва (1957).
- [20] A. E. Miller, 第四次世界石油报告会第7册.
- [21] F. D. Rossini 等, Hydrocarbons from Petroleum. Reinhold Pub. Corp. New York. N. Y. (1953).
- [22] H. W. Field, D. W. Gould, Proc. Am. Petrol. Inst., 26, Section III, 170 (1946).
- [23] A. R. Glasgow, et. al., J. Res. Nat. Bur. Stand., 38, 537, 581 (1947).
- [24] K. van Nes, H. A. van Westen, Aspects of the constitution of mineral oils, Amsterdam (1951).
- [25] 范曄,后汉书卷33,郡国志第23.
- [26] 李吉甫,元和郡县图志,卷40隴右道下. 陆游,老学菴笔记.
- [27] 沈括,梦溪笔谈,卷24.
- [28] 曹学佺,蜀中广记,卷66.
- [29] D. Rossini et J. Mair, Revue de l'Inst. Fran. du Pétrole, No. 2, 321 (1960).

第二章 精密分餾

早在公元四世紀前,煉丹術家即已開始應用蒸餾方法。隨着化學工業,特別是石油工業的發展,蒸餾技術與效能也得到極大的發展。現在蒸餾是化學工程上的重要單元操作之一,在實驗室里是一種重要的研究工具。某些純烴如乙烷、乙烯、丙烷、丙烯以及丁烷、丁烯、苯、甲苯等芳香烴,已可以應用分餾法從石油得到。實驗室的精密分餾柱,有的效能^[1]在 200 理論層以上,沸點相差 $0.5 \sim 1^\circ$ 的混合物已可以應用精餾分離。

為了提高分餾效能,已創造出各種類型的填充物。應用方法有常壓、減壓、共沸、抽提蒸餾和分子蒸餾。

分餾法的特点是按分子的大小進行分離,而不影響原物質的組成結構,因此,精密分餾在研究複雜的石油組成時,占有重要的地位。

隨着分餾柱實際應用的發展,分餾理論也越來越完整,至今分餾已自成一門學科。蘇聯和美國學者對精餾都有不少貢獻^[2-8]。

一、基本原理

(一)分餾原理

每一純有機化合物都有一個固定的沸點,而在一定溫度下則有一定的飽和蒸氣壓。對於同族化合物,在相同溫度下,飽和蒸氣壓隨分子量而降低。假使把兩個不同沸點的有機化合物($A + B$)混合加熱至沸騰,則液、氣二相的組成將不同。沸點低的(A)分壓高,它在氣相中的濃度也較液相大,因此,經過一次理想蒸餾(即液、氣二相達到平衡)後,餾出液中 A 的濃度當較原來混合液高。如將第一次餾出液進行第二次理想蒸餾,餾出液中 A 的濃度又將較第一次餾出液高,如此經過多次理想蒸餾,最後就會得到高純度的 A 組分。這種情況可用圖解說明。

圖 2-1 中 L 和 V 各代表液相和氣相中組成與溫度的變化關係曲線,數目字 1, 2... n 表示理想蒸餾次數, $x, x_1, x_2 \dots x_n$ 代表原試樣經各次理想蒸餾後液體組成(A , 濃度%),可見 $x_n > \dots > x_2 > x_1 > x$ 。

分餾原理基本上與上述多次蒸餾一樣,不過是將多次蒸餾的複雜手續裝成一支分餾柱,從而簡化了操作,提高了效率。這裡,每次理想蒸餾(相當於一個理論層)液、氣二相的平衡是靠下降的回流液和上升的蒸氣二相的接觸來達到的。為了增加二相的接觸面,以便更快地達到平衡,就有必要在柱中填充具有一定表面積的填充物。填充物的有效接觸表面積越大則二相達到平衡

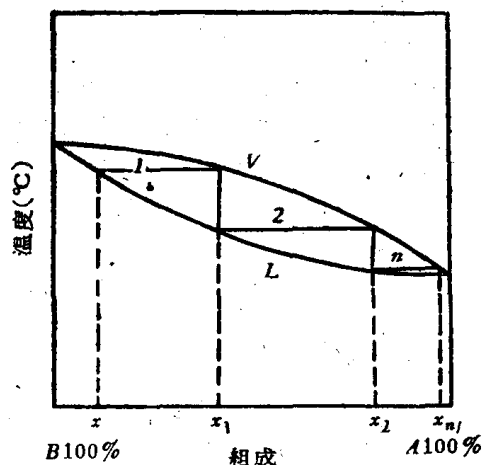


圖 2-1 $A + B$ 二元混合液蒸餾示意圖

也越快,因而每理論层高度(H. E. T. P.)也越小,亦即分餾柱效能越高。

通常表示二元混合液分离难易程度是用相对揮发度(α)来表示的:

$$\alpha = \frac{y_A}{y_B} = k \cdot \frac{p_A}{p_B} \quad (\text{設 } x_A = x_B) \quad (1)$$

在全回流情况下,分餾柱效能用理論层 n 表示:

$$n = \frac{1}{\log \alpha} \left[\log \left(\frac{x_n}{1 - x_n} \right) \left(\frac{1 - x_0}{x_0} \right) \right] \quad (2)$$

式中: y_A, y_B 分别为 A, B 的气相組成; p_A, p_B 分别为 A, B 的分压; x_n, x_0 分别为柱头和柱底組成。

可見 α 越小,則 n 越大,而由克拉珀龙-克勞修斯(Clapeyron-Clausius)公式可知, p 是与化合物的沸点呈反比的,因此,由(1)式可知两个化合物沸点相差越小則 α 越小,而 n 就越大,其混合溶液也就越难分离。

由(2)式可知,在相同的 x_0 下, x_n 越大,則 n 越大,即餾出液純度越高則所需理論层越多。

(二)溶液性質

由于分餾中所处理的是多元混合溶液,所以溶液性質与分餾有关。溶液一般可分为三大类:

1. 組分能以任何比例互相溶解。如同族有机物、各类烴和汽油等。實驗室分餾中所处理的溶液通常属于这一类。

2. 組分只能部分地互溶,如酚和水、糠醛与水等。

3. 組分不能互相溶解,如烴类和水、汽油和水等。

第二和第三类溶液在溶剂抽提、抽提分餾和水蒸气蒸餾中經常碰到。

由于分餾所处理的溶液是属于第一类,所以了解这类溶液的性質对于正确应用分餾就有一定意义。这类溶液按其理想溶液的偏离程度,又可分为三种。

第一种是理想溶液,即符合拉烏尔定律(Raoult's law)、混合时不发生热效应和体积变化的溶液。多数化学結構和物理、化学性質相近的化合物所組成的溶液都属于这一类,如正庚烷和甲基环己烷、溴化乙烯和溴化丙烯、苯和甲苯。在这种溶液中,由于組分結構和性質都很相近,故不同类分子間的作用与同类分子間的作用差不多,因此它們的性質是可加性的。它們的部分压力可用拉烏尔直綫式来表示,总压力可用道尔頓(Dalton)可加性公式来表示,举二元溶液($A + B$)为例:

$$p_A = x_A \cdot P_A, \quad p_B = x_B \cdot P_B \quad (3)$$

$$P = p_A + p_B \quad (4)$$

用等温曲綫表示如图 2-2, 它的等压曲綫如图 2-3 所示,而它們的气、液二相平衡組成曲綫($y-x$)可用拉烏尔、道尔頓和理想气体等公式的联合公式表示:

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A} \quad (5)$$

以双曲綫形式表示,如图 2-4。

实际上完全符合理想溶液的例子是不多的,大多数在不同程度上与理想溶液发生偏