

[匈]M. 弗罗因德 等著

石蜡产品的性质、生产及应用



化学工业出版社

PARAFFIN

PRODUCTS PROPERTIES TECHNOLOGIES APPLICATIONS

石蜡产品的性质、 生产及应用

[匈]M. 弗罗因德 等著

《石蜡产品的性质、生产及应用》翻译组 译

姚国欣 董福根 校

烃 加 五 出 版 社

内 容 提 要

本书详细叙述了石蜡和液体石蜡的物理化学性质,从石蜡生产石蜡和地蜡的各种工艺过程,以及石蜡和液体石蜡在各方面的应用情况。

本书可供从事石蜡生产、使用、科研、设计科技人员,以及有关专业院校师生参考。

Paraffin products properties, technologies,
applications

M. Freund等

Elsevier Scientific Publishing Co. 1982年

石蜡产品的性质、生产及应用

〔匈〕M. 弗罗因德 等著

《石蜡产品的性质、生产及应用》翻译组译

姚国欣 董福根 校

烃加工出版社出版

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

850×1168毫米 32开本 11³/₄ 印张 315千字 印1-4,500

1988年6月北京第1版 1988年6月北京第1次印刷

书号: 1539·70 定价: 2.95元

ISBN7-80043-051-0/TQ·040

引言

石蜡烃或链烷烃是组成 C_nH_{2n+2} 的直链或支链的饱和有机化合物。石蜡这个术语用于在室温下处于固态的各烷烃类（特别是链烷烃和环烷烃）的混合物。

石蜡大量存在于自然界，但也可以通过合成生产和在加工某些天然物质时作为副产物制得。低分子量石蜡烃存在于天然气中，而中等和分子量石蜡烃存在于石油和天然地蜡中。在工业上可以用众所周知的费-托合成法从煤生产石蜡，也可以从煤（主要是褐煤）和其他有机物（木材、沥青质页岩、鱼脂等）干馏所得的焦油产物中得到石蜡烃。

鉴于目前情况，本书将只论述从石油得到的且在室温下处于液态或固态的石蜡烃的结构、性质、生产和应用。在液体石蜡方面，将只详细讨论含有大于 C_{10} 的烷烃、环烷烃和少量芳烃的混合物。本书不研究在室温下处于气态的烷烃。

含有大于 C_{10} 烷烃和在室温下为液态的石蜡是由原油常压蒸馏得到的煤油和柴油馏分生产的。在室温下为固态的石蜡是从平均沸点不同的各个润滑油馏分，从减压渣油和从原油贮运过程中析出的所谓罐底蜡和管道蜡得到的。

在以下章节中，液体石蜡和固体石蜡术语都采用上述定义。只要提到石蜡烃同系物的各个品种时，把它们总称作烷烃，以免混淆。

由石油得到的液体石蜡，主要由在室温下为液态的 $C_{10} \sim C_{18}$ 正构烃类组成，其平均分子量为150~250。

下面将详细讨论不同晶体结构石蜡的命名。但我们要事先提出，各种类型的石蜡主要形成两大类，即粗晶石蜡和微晶蜡。

粗晶石蜡是由饱和的正构 $C_{20} \sim C_{30}$ 烷烃、少量异构烷烃与环烷烃组成的混合物。各组分的分子量为250~450，熔点为40~60℃，其结晶呈片状或针状。微晶蜡中除含正构烷烃外，还含有大量异构烷烃和带长烷基侧链的环烷烃。异构烷烃形成微晶蜡，微晶蜡的主要部分是 $C_{40} \sim C_{55}$ 化合物，熔点为60~90℃。

世界石蜡产量在逐年增加。虽然1950~1960年间增长率约为60%，但1960年以后石蜡产量的增长速度就开始下降。这主要是由于越来越多地使用塑料（聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、胶膜等）包装所致。

值得注意的是，1960~1961年期间世界石蜡产量约90%是粗晶石蜡，但目前微晶蜡产量增长速度已远大于粗晶石蜡。舍伍德（Sherwood）的数据表明，早在1948~1958年间美国微晶蜡的应用量增加了70%，而同期粗晶石蜡只增加10%。这种变化就是上面说过的塑料在包装方面使用扩大的结果。正是这个原因，促使石蜡生产者采用加添加剂的方法来改善粗晶石蜡和微晶蜡的性质。目前在国际市场上已可以买到品种很多的这类产品。

译 者 的 话

石蜡是重要石油产品之一，是国民经济中不可缺少的原材料之一。随着炼油工业的发展，石蜡产量不断增加，用途不断扩大。据报道，1979年除中国和苏联以外世界石蜡产量为190万吨，美国产量最大（年产87.7万吨），其他重要产蜡国家依次为西德、日本、英国、荷兰等国。中国和苏联的石蜡年产量都高于西德和日本。

鉴于石蜡在现代工农业生产和人民生活中的用途愈来愈广，而且生产石蜡有较高的经济效益，所以世界上一些炼油工业发达的国家都十分重视石蜡生产。石蜡的生产技术也在不断地改进和提高。

本书详细介绍了石蜡和液体石蜡的化学、结晶和物理性质，从石油生产石蜡和地蜡的各种工艺过程，以及石蜡和液体石蜡的各种应用途径。内容全面细致，是石蜡专业少见的一本好书。对从事石蜡生产、研究、设计和应用的科技人员以及高等院校炼油和轻工专业的师生都有较大的参考价值。

本书的第一章由姚国欣、董福根译，姚国欣校；第二章由申世敏、秦瑞岐译，姚国欣校；第三章由郁祖庚译，董福根校。全书译文的整理和专业名词统一工作由姚国欣同志负责。

由于译者水平所限，译文不妥之处在所难免，欢迎广大读者批评指正。

译者

一九八五年十二月

目 录

第一章 液体石蜡和石蜡的化学、结晶和物理性质

第一节 从石油生产的液体石蜡和石蜡 (1)

一、石油蒸馏产品的组成 (1)

二、液体石蜡和石蜡的命名 (7)

第二节 液体石蜡和石蜡的化学性质 (13)

一、研究液体石蜡和石蜡化学组成的准备和分析方法 (13)

二、液体石蜡和石蜡的化学组成 (22)

三、单体烷烃及其混合物的化学性质 (53)

第三节 石蜡的晶体结构 (77)

一、晶体结构和结晶 (77)

二、单体烷烃及其混合物的晶体结构和晶形 (82)

第四节 石蜡的物理性质 (98)

一、熔点、沸点和熔融粘度 (99)

二、密度和热膨胀 (102)

三、光学性质 (113)

四、流变性质 (118)

五、热性质 (129)

六、溶解度 (135)

七、粘结性 (142)

八、水蒸气渗透性 (149)

九、耐水性 (151)

十、电性质 (152)

第二章 从石油生产石蜡和地蜡

第一节 脱蜡工艺的历史和发展 (156)

第二节 在脱蜡过程中石蜡晶体结构的作用 (159)

第三节 溶剂脱蜡工艺 (160)

一、甲乙酮脱蜡 (162)

二、丙烷脱蜡工艺 (177)

三、丙烯和丙酮混合物脱蜡	(179)
四、氯化烃类脱蜡	(181)
五、稀释冷冻脱蜡工艺	(182)
六、助滤剂	(183)
第四节 含油蜡和蜡膏的脱油与分段结晶	(186)
第五节 正构烷烃生产	(194)
一、用尿素络合法生产正构烷烃	(195)
二、用分子筛生产正构烷烃	(214)
第六节 石蜡精制	(226)
一、化学精制	(226)
二、吸附精制	(228)
三、加氢精制	(236)
第七节 石蜡调配	(245)
一、与微晶蜡调配	(246)
二、与聚合物调配	(247)
第三章 石蜡和液体石蜡的应用	
第一节 石蜡和液体石蜡的直接应用	(262)
一、石蜡在造纸工业中的应用	(263)
二、石蜡在日用化学品中的应用	(273)
三、石蜡在化妆品工业中的应用	(288)
四、石蜡在食品工业和农业中的应用	(297)
五、石蜡应用的其他领域	(300)
第二节 石蜡和液体石蜡用作化学工业原料	(305)
一、氯化石蜡的生产与应用	(305)
二、石蜡的氯磺化及其产品的应用	(318)
三、石蜡氧化生产脂肪酸、二元羧酸和醇 类及其产品的应用	(321)
四、用石蜡生产在室温下为液体的烯烃及 其产品的应用	(339)
第三节 用生物合成法由烃类生产蛋白质和有机酸	(360)
一、由烃类生产蛋白质	(360)
二、由石蜡生产有机酸	(365)

第一章 液体石蜡和石蜡的 化学、结晶和物理性质

第一节 从石油生产的液体石蜡和石蜡

一、石油蒸馏产品的组成

原油及其产品含有大量单体烷烃。表 I-1 列出了最常见烷烃的主要物理性质。由表可见,在室温下正戊烷已呈液态,而正十六烷已为固态。

即使沸点较低的石油馏分(除烷烃外)随原油来源的不同,也还含有数量不等的环烷烃和芳烃等其他烃类。表 I-2 列有从不同原油得到的馏程为 $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ 汽油产品中烷烃和环烷烃的含量。

随着平均分子量的增加,石油馏分的组成愈来愈复杂。表 I-3 列出了从三种不同原油得到的不同汽油和石脑油馏分的烷烃、环烷烃和芳烃的含量。从表中可以看出,耶茨(Yates)原油不同馏分的烷烃含量随馏程升高而减少,而环烷烃含量随馏程升高而显著增多。其他两个原油不同馏分的烷烃和环烷烃含量没有随馏程升高而出现如此明显的变化,但其 $95\sim 115^{\circ}\text{C}$ 馏分的芳烃含量最高。表 I-4 列有庞卡(Ponca)原油煤油和轻瓦斯油馏分的烃类组成。可以看出,双环环烷烃和双环芳烃含量是随沸点升高而增加的。

石油中某些烷烃的物理性质

组 分	分子式	分子 量	熔 点, °C (101千帕)	沸 点, °C (101千帕)	密 度 20°C	临界温度 °C	临界压力 兆帕
甲烷	CH_4	16	-182.5	-161.5	0.424 ^①	-82	4.6
乙烷	C_2H_6	30	-183.0	-88.5	0.546 ^①	32	5.0
丙烷	C_3H_8	44	-187.0	-42.0	0.582 ^①	96	4.2
丁烷	C_4H_{10}	58					
正丁烷			-138.5	-0.5	0.602 ^①	153	3.7
异丁烷			-159.5	-12.0	0.596 ^①	134	3.8
戊烷	C_5H_{12}	72					
正戊烷			-129.5	36.0	0.625	197	3.3
2-甲基丁烷 (异戊烷)			-159.5	28.0	0.620	188	3.4
2, 2-二甲基丙烷 (新戊烷)			-16.5	9.5	0.613 ^②	184	3.5
己烷	C_6H_{14}	86					
正己烷			-94.0	69.0	0.659	235	2.9
2-甲基戊烷			-153.5	60.0	0.656	228	—

3-甲基戊烷			-118.0	63.0	0.664	227	3.2
2,3-二甲基丁烷			-98.0	49.5	0.649	212	—
2,3-二甲基丁烷			-129.0	58.0	0.662	227	3.1
庚烷	C_7H_{16}	100					
正庚烷			-99.5	98.5	0.684	267	2.7
异庚烷			-125~-25	79~93	0.673~0.699	248~208	2.7~2.9
辛烷	C_8H_{18}	114					
正辛烷			-57.0	125.5	0.703	296	2.5
2,2,3-三甲基戊烷			—	110.5	0.716	285	—
2,2,4-三甲基戊烷(异辛烷)			-107.5	99.5	0.692	268	—
其他异辛烷			-11~-104 ^⑤	106.5~119	0.696~0.726	271~293	—
壬烷	C_9H_{20}	128					
正壬烷			-53.3	150.5	0.718	323	2.3
异壬烷			(-77~-142)	122.5~144	0.705~0.753	293~318	—
癸烷	$C_{10}H_{22}$	142					

续表

组	分	分子式	分子量	熔点, °C (101千帕)	沸点, °C (101千帕)	密度 20°C	临界温度 °C	临界压力 兆帕
正癸烷				-29.5	173.5	0.730	347	2.1
异癸烷				—	147~168	0.721~0.755	—	—
正十一碳烷		$C_{11}H_{24}$	156	-25.5	196	0.740	369	2.0
正十二碳烷		$C_{12}H_{26}$	170	-9.6	216	0.749	391	1.9
正十四碳烷		$C_{14}H_{30}$	198	5.5	254	0.763	429	1.7
正十六碳烷		$C_{16}H_{34}$	226	18.0	287	0.774	462	1.5
正十八碳烷		$C_{18}H_{38}$	254	28.0	308	0.782	491	1.4
正二十碳烷		$C_{20}H_{42}$	282	36.5	205 ^①	0.789	513	1.3
正二十五碳烷		$C_{25}H_{52}$	352	53.5	259 ^④	0.801	—	—
正三十碳烷		$C_{30}H_{62}$	422	66.0	304 ^④	0.810	593	1.0
正三十五碳烷		$C_{35}H_{72}$	492	74.5	331 ^④	0.78 ^③	—	—
正五十碳烷		$C_{50}H_{102}$	702	92.0	421 ^④	0.794 ^③	708	0.7

①在沸点时的密度。

②在零度时的密度。

③在熔点时的液体密度。

④在2.1千帕时的沸点。

⑤+104°C：六甲基乙烷。

表 I-2

不同来源的汽油中烷烃和环烷烃的含量

来 源	%体			
	正构烷烃	异构烷烃	环戊烷	环己烷
俄克拉何马州庞卡油田	35.7	20.5	23.4	20.4
密执安州格林代尔-考卡林油田	63.1	13.2	8.0	15.7
得克萨斯州康罗油田	18.2	20.3	17.3	44.2
匈牙利洛瓦斯油田	26.0	17.2	27.0	29.8
匈牙利布达法油田	30.8	18.9	29.5	20.8

表 I-4

庞卡油田原油煤油和瓦斯油馏分的烃类组成

烃 类	%体	
	馏程 (101千帕)	
	180~230℃	230~300℃
正构烷烃	23	22
异构烷烃	16	8
单环环烷烃	32	29
双环环烷烃	11	17
三环环烷烃	0	4
单环芳烃 ^①	15	12
双环芳烃	3	8

①单环芳烃包括烷基苯和芳香族-环烷型烃类。

表 I-3 不同来源石油馏分的烷烃、环烷烃和芳烃含量

馏程 ℃ (101千帕)	物 体									
	斯劳特原油					沃森原油				
	烷烃	环烷烃	芳烃	烷烃	环烷烃	芳烃	烷烃	环烷烃	芳烃	耶茨原油
38~95	49.9	30.4	19.7	55.1	34.4	10.5	81.6	18.4	0.0	0.0
95~115	31.9	37.9	30.2	35.5	37.6	26.9	29.1	70.9	0.0	0.0
115~140	35.1	40.2	24.7	34.5	41.0	24.5	38.0	61.0	1.0	1.0
140~160	43.1	38.6	18.3	44.6	34.5	20.9	34.1	62.5	3.4	3.4

以质量百分数表示
① 以质量百分数表示
以质量百分数表示
以质量百分数表示
以质量百分数表示
以质量百分数表示

适于生产润滑油的馏分油和渣油的组成更为复杂。这些馏分油中各种组分的碳原子数在25~40之间。渣油中各组分的碳原子数为50~60,而在某些情况下还曾发现高达80,这些原料炼制以后所得到的润滑油,由于炼制操作的结果,其化学组成实际上与原料馏分油和渣油不同。但是,这个问题已超出本书的范围。表I-5列出了在决定于其平均分子量(粘度)和精制深度(粘度指数)的不同组成中用“n-d-m”法测定的碳原子分布,即构成润滑油的各组分中所含的总碳原子数在各族烃类中的分布。

表I-6所列庞卡原油分馏得到的由 $C_{25} \sim C_{35}$ 组成的润滑油馏分数据表明,高沸点馏分的组成非常复杂。与表I-4的数据比较,可明显地看出高沸点馏分的环烷烃和芳烃含量比低沸点馏分要多一些。

通过原油组成的上述简短概述可以看出,从沸点较高的馏分油和渣油生产的石蜡,除含有正构烃类外,还含有大量异构烷烃。此外,还可以发现含有相当数量的带有长侧链的单环或多环烃类。

二、液体石蜡和石蜡的命名

关于系列产品的所有分类都或多或少带有任意性,或者只在某些限制条件下有效。

然而,在确定某些命名体系时,有一个基本要求,即除了力求简单外,名字本身应能表明所述产品的生产工艺和应用情况。

液体石蜡和石蜡的生产将在第二章讨论,其应用在第三章讨论。为了与这些章节一致,我们确定了一个命名体系。按我们的看法,这个体系能满足上述基本要求。这种命名法将在本书的各章节中使用。

在文献中,在石油工业的工艺实践中以及商业上,对不同品级的液体石蜡和石蜡使用了各种各样的名称。

板蜡、含油蜡、精汗蜡和管道或罐底蜡这些名称,都是在早期的石油工业实践中确定的。“板蜡”这个术语专指从低粘度馏

表 I-5 精制润滑油的芳烃、环烷烃和烷烃化合物中碳原子的分布

油 品 类 型	98.9℃粘度, 赛氏秒 ^①	粘度 指数	碳 原 子 分 布, %		
			芳 烃	环 烷 烃	烷 烃
高粘度指数航空润滑油	101	100	4	29	67
高粘度指数发动机油	49	100	5	29	66
中粘度指数发动机油	65	70	5	39	56
低粘度指数润滑油	62	0	21.5	30	48.5
医药级油	48	73	0	42	58

①赛氏通用秒 (S, S_U)：用赛波特通用粘度计测定的流出时间，秒。

表 I -6

C₂₁~C₃₁ 润滑油馏分的组成

化 合 物	% 体
正构烷烃	13.7
异构烷烃	8.3
单环环烷烃	18.4
双环环烷烃	9.9
三环和稠环环烷烃	16.5
具有环烷环的单环芳烃	10.5
具有环烷环的双环芳烃	8.1
具有环烷环的三环芳烃	6.6
低含氢量的稠环芳烃和非烃化合物	8.0

分油经冷却、压榨和发汗后得到的石蜡。那时只能采用冷榨和发汗来分离油分和固体石蜡，因为不能采用离心法。“含油蜡”这个术语用于经冷却和压榨而未经发汗或精制的中间产物，而发汗得到的产物叫“精汗蜡”。此外，从渣油得到的蜡膏和管道或罐底蜡不能压榨，仅能在溶剂介质中进行离心分离。在人们还不知道用溶剂脱蜡的时候，这是一个重要情况。在可以压榨和发汗脱蜡的馏分和可以离心脱蜡的馏分之间的，叫中间馏分。这种中间馏分，即含蜡中馏分油和重馏分油，只能在难度很大和蜡产率很低的情况下用压榨或离心法脱蜡。从这种中间馏分得到的石蜡称为不合格蜡。这种中间馏分常用作燃料，而不回收其中的蜡。

目前，溶剂脱蜡过程已完全占领了这个领域，这种情况以及与此有关的一些术语，当然也就失去了它们的重要性。

下面先谈一下石蜡的分类。粗晶石蜡可按其熔点或精制程度来分类。根据熔点，我们可以区别熔点低于45℃的软蜡和熔点为45~60℃、针入度低于20（25℃，0.1毫米）的硬蜡。根据精制程度，我们可以把石蜡分为工业蜡、半精炼蜡和精炼蜡。工业