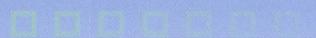




石油高等教育“十一五”规划教材



石 油 化 学

(第二版)

P e t r o l e u m C h e m i s t r y

梁文杰 阙国和 编著
刘晨光 杨秋水



中国石油大学出版社



石油高等教育“十一五”规划教材

石油化学

(第二版)

梁文杰 阙国和
刘晨光 杨秋水 编著

中国石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

石油化学/梁文杰等编著. —2 版. —东营:中国石油大
学出版社,2008.12

高校教材

ISBN 978-7-5636-2682-3

I. 石… II. 梁… III. 石油化学—高等学校—教材
IV. TE621

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 171015 号

书 名: 石油化学(第二版)
作 者: 梁文杰 阙国和 刘晨光 杨秋水

责任编辑: 高 颖 (电话 0546—8393394)

封面设计: 九天设计

出版者: 中国石油大学出版社(山东 东营 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: shiyoujiaoyu@126.com

印 刷 者: 青岛星球印刷有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0546—8392791,8392563)

开 本: 185×260 印张: 37.375 字数: 920 千字

版 次: 2009 年 2 月第 2 版第 1 次印刷

定 价: 55.00 元

第二版前言

岁月如梭,本书第一版问世至今已十余载。在这段时间中,我国石油工业及石油化工工业迅猛发展,出现了许多新的情况,石油化学学科领域也相应地有了许多新的进展,同时,石油院校及相关单位在石油化学教学中也积累了许多新的经验,因而必须对本书进行修改、更新和补充才能满足读者的需要。

本书第一版编写时,考虑到当时我国炼油厂加工的原油大多是国产的,所以在内容上基本以国产原油为对象。这些年来,我国的经济发展对石油产品的需求快速增长,原油的供需矛盾日益突出,不得不逐渐增加进口原油的数量。迄今,在我国炼油厂加工的原油中进口原油已逼近一半,所以本书再版时增加了有关国外原油的内容。

与此同时,我国炼油厂加工的原油趋于重质化和劣质化,这一方面是由于国内稠油的不断开发,另一方面是由于进口原油中有相当部分是含硫的甚至是高硫的。这就使重油催化裂化过程以及加氢处理、加氢裂化及重油加氢等各类加氢过程在我国炼油业中具有更为重要的地位,因此本书在这方面也给予了更多的关注。

近年来,人们保护环境的意识空前增强,要求生产的油品更清洁化,例如对燃料中含硫量的要求越来越苛刻;另一方面还要求生产过程能减少污染,达到环境友好。这些在本书修订中也力争有所反映。

在修订中,我们也尽可能地在高效催化材料、石油催化转化反应机理、近代石油分析技术以及重油组成结构研究等方面反映近年来石油化学学科的新进展。

由于我国的石油资源不足,研究开发石油替代能源的工作近年来受到广泛的重视。基于我国煤炭资源相对比较丰富的国情,发展煤基液体燃料不失为一种可供选择的补充途径。因此,本书再版时增加了一章关于这方面的内容,供读者参阅。此外,还删除了一些已经过时的内容,并对附录也适当进行了精简。

在本书的修订过程中,李树钧、田松柏、杨劲、王京、潘惠芳、王子军、赵惠菊、商超英、邓文安、文萍、王延臻和石斌等同行专家给予了许多帮助,谨此深表谢意。

此次再版,我们虽然进行了修订,但深感仍有许多不足,错误和不当之处敬请读者不吝指正。

作 者

2008年3月

第一版前言

在我国首次讲授石油化学课程的是前苏联的 C·H·波波夫教授。他以在原北京石油学院(现石油大学)授课讲稿为基础,在我国出版了《石油化学》(李奉孝等译,燃料工业出版社,1955年)。此后,冯雨荪、柳永行等结合我国的教学要求编写了《石油化学讲义》,柳永行等还编写出版了《石油化学组成分析》(中国工业出版社,1961年)。后因种种原因,石油化学课程停止开设了多年。

从1983年起,因应用化学(石油化学)专业教学需要,梁文杰和阙国和又重新编写了《石油化学讲义》,并已使用多年。在此期间,石油化学领域中又有许多新的进展,同时考虑到除作为教科书外也能供有关科技人员参阅,我们在原讲义的基础上作了较多的修订和补充。现公开出版,以飨读者。

对于石油化学这个名词的含义各国有不同的理解,此处暂且勿论。本书涉及的内容主要有两大部分,分为上、下两篇。上篇着重介绍石油及石油产品的化学组成以及它们与各种性质之间的关系,并对石油化学组成的分析方法、石油产品添加剂及石油成因等作一般介绍;下篇着重介绍石油加工过程的化学原理,其中包括热转化及各种催化转化过程,并对从石油及天然气制取石油化学品作简要介绍。为便于读者参阅,最后还编有一个包括主要石油产品规格、烃类及非烃类化合物的物理性质以及若干常用图表的附录。

石油化学是一门实践性很强的学科,很多规律都是从长期的科学实验和生产实践中总结归纳出来的,为此,本书中列举了大量具有说服力的数据和图表。这些资料中虽也包括一些本校的研究成果,但大多引自国内外有关书籍和刊物。因篇幅所限,本书每章后所列仅为参考文献,未将资料来源一一注明,谨此向有关作者致歉。

本书主要由梁文杰执笔,参加编写工作的有阙国和、杨秋水。

张寿增、项寿鹤、王光埙、林世雄、李奉孝、苏贻勋、刘素玉、劳永新、杨劲、李沛明、董松琦、寿德清、赵忠德、袁福学等同行专家对本书的有关章节提出了许多宝贵的意见,石油大学(华东)应用化学(石油化学)专业的师生为本书的出版做了许多工作,齐月玲绘制了插图,郑华设计了封面,为此,谨向上述诸位表示衷心的感谢。

本书涉及的面较广,有关文献资料浩如烟海,此次重编虽历时两年多,但仍感时间仓促。同时,又囿于编者的水平,本书内容中肯定会有不少谬误、不妥或疏漏之处,恳请读者不吝指出,以便今后予以订正。

作 者

1993年12月于石油大学(华东)

目 录

绪 论	1
-----------	---

上篇 石油和石油产品的化学组成与使用性能

第一章 石油的化学组成	13
第一节 原油的一般性质、元素组成、馏分组成和分类	13
一、原油的一般性质	13
二、原油的元素组成	15
三、原油的馏分组成	17
四、原油的分类	19
第二节 石油的烃类组成	21
一、天然气及石油的单体烃组成	23
二、石油的族组成	31
三、石油的结构族组成	36
第三节 石油中的含硫化合物	38
一、石油及其馏分中硫的分布	38
二、石油中含硫化合物的组成	39
第四节 石油中的含氮化合物	45
一、石油及其馏分中氮的分布	46
二、石油中含氮化合物的组成	50
第五节 石油中的含氧化合物	52
一、石油中酸性含氧化合物的分布	52
二、石油中含氧化合物的组成	54
三、石油酸的性质及其利用	56
第六节 石油中的微量元素	57
一、石油中微量元素的含量及其分布	57
二、石油中微量元素存在的形态	61
第七节 石油中的胶状沥青状物质	63
一、胶质、沥青质的元素组成和平均相对分子质量	64
二、胶质、沥青质的结构特征	66
三、石油胶体分散体系	68

四、胶质、沥青质的性质	70
主要参考文献	71
第二章 石油及天然气的成因	73
第一节 油气成因学说发展概况	73
一、石油的无机成因说	73
二、石油的有机成因说	74
第二节 石油和天然气的生成	75
一、生油的原始物质	75
二、生油环境	80
三、沉积盆地中有机残体的演化与油气生成的阶段性	81
四、现代油气成因理论新进展	88
五、石油的运移和富集	89
第三节 石油中各族烃类的形成	91
一、正构烷烃的形成	91
二、异构烷烃的形成	92
三、环烷烃的形成	92
四、芳香烃的形成	93
第四节 天然气的成因	93
一、生物成因气	93
二、油型气	94
三、煤型气	94
四、非烃气体的成因	95
主要参考文献	96
第三章 石油及油品的物理性质	97
第一节 馏程、实沸点蒸馏曲线和平衡汽化曲线	97
一、馏程测定	97
二、实沸点蒸馏	98
三、平衡汽化	99
第二节 平均相对分子质量	102
一、平均相对分子质量的定义	102
二、数均相对分子质量的测定方法	102
三、石油馏分平均相对分子质量的近似计算方法	105
四、石油及其馏分的数均相对分子质量	105
第三节 密度和相对密度	106
一、石油及油品的密度、相对密度及其测定方法	106
二、液体油品相对密度与温度、压力的关系	107
三、混合油品的密度	107
四、相对密度与化学组成的关系	108
五、石油及其馏分的相对密度	108

六、特性因数(K_w)和相关指数(BMCI)	110
第四节 光学性质.....	112
一、折射率的测定	112
二、折射率与化学组成的关系	112
三、石油馏分及其组分的折射率	113
四、比折射度、分子折射度和色散率	115
第五节 黏 度.....	116
一、黏度的单位	116
二、黏度的测定方法	117
三、黏度与剪切速率的关系	118
四、黏度与化学组成的关系	118
五、黏度与温度的关系	119
六、黏-温性质与分子结构的关系	121
七、石油及其馏分的黏度和黏-温性质	122
八、黏度与压力的关系	123
第六节 石油的热性质.....	124
一、石油的比热容、焓、蒸发热、熔化热和燃烧热	124
二、石油及其产品的浊点、结晶点、倾点和凝点	126
三、石油产品的闪点、燃点和自燃点	127
四、石油的临界性质	129
第七节 石油的其他性质.....	130
一、石油的电性质	130
二、石油的导热系数	131
三、石油的表面张力	131
主要参考文献.....	132
第四章 石油化学组分分离及分析方法.....	133
第一节 精密分馏、分子蒸馏及超临界溶剂萃取分馏	133
一、精密分馏	133
二、分子蒸馏	134
三、超临界溶剂萃取分馏	135
第二节 气相色谱法.....	135
一、气相色谱法原理	136
二、气相色谱仪	136
三、气相色谱法在石油工业中的应用	139
第三节 液相及超临界流体色谱法.....	148
一、液固吸附色谱法	148
二、离子交换色谱法	152
三、凝胶渗透色谱法	153
四、分配及键合相色谱法	154

五、高效液相色谱法	155
六、超临界流体色谱法	157
七、固相萃取法	157
第四节 元素分析方法.....	158
一、碳和氢含量的测定	158
二、硫含量的测定	159
三、氮含量的测定	161
四、氧含量的测定	163
五、微量元素含量的测定	163
第五节 由物理性质关联化学组成的方法.....	164
一、用苯胺点法测定汽油馏分的族组成	164
二、用 $n-d-M$ (折射率-相对密度-相对分子质量)法测定减压馏分的结构族组成	166
三、用密度法测定重油的结构族组成	167
第六节 近代物理分析方法.....	169
一、红外光谱法	169
二、核磁共振波谱法	173
三、质谱法	176
第七节 其他化学组分分析方法.....	178
一、用卤素加成法测定不饱和烃含量	178
二、硫醇硫的测定和博士试验	179
三、酸值(或酸度)和碱性氮含量的测定	180
四、用尿素包合法分离正构烷烃	180
主要参考文献.....	182
第五章 石油产品的使用性能及其与化学组成的关系.....	183
第一节 汽油.....	184
一、汽油机(点燃式发动机)的工作过程及其对燃料的使用要求	184
二、汽油的蒸发性	185
三、汽油的安定性	187
四、汽油的抗爆性	190
五、汽油的质量标准和品种牌号	195
六、醇类汽油机燃料	198
第二节 柴油.....	200
一、柴油机(压燃式发动机)的工作过程及其对燃料的使用要求	200
二、柴油的自然性	200
三、柴油的蒸发性	205
四、柴油的流动性	205
五、柴油的安定性、腐蚀性和洁净度	206
六、柴油的质量标准和品种牌号	207
七、生物柴油	208

第三节 喷气燃料(航空煤油).....	209
一、喷气发动机的工作过程及其对燃料的要求	209
二、喷气燃料的燃烧性能	210
三、喷气燃料的安定性	214
四、喷气燃料的低温性能	215
五、喷气燃料的腐蚀性	215
六、喷气燃料的洁净度	217
七、喷气燃料的起电性	217
八、喷气燃料的润滑性	218
九、喷气燃料的牌号	218
第四节 润滑油.....	219
一、概述	219
二、内燃机润滑油	222
三、齿轮油	229
四、电器绝缘油	230
五、液压油	232
第五节 润滑脂.....	233
一、润滑脂的组成	233
二、润滑脂的结构	235
三、润滑脂的制造方法	236
四、润滑脂的主要性能	236
五、润滑脂的分类	238
第六节 石油蜡.....	239
一、石蜡	239
二、微晶蜡	242
第七节 石油沥青.....	245
一、石油沥青的流变性	245
二、石油沥青的化学组成、胶体结构与使用性能的关系	246
三、石油沥青的分类	250
第八节 石油焦.....	251
一、石油焦的分类	251
二、石油焦的主要质量指标	252
三、石油焦的品种	253
主要参考文献.....	253
第六章 润滑油及燃料添加剂.....	255
第一节 润滑油添加剂.....	255
一、清净剂和分散剂	255
二、抗氧剂和抗氧防腐剂	259
三、载荷添加剂	260

四、黏度指数改进剂	261
五、降凝剂	262
六、防锈剂	263
七、抗泡剂	264
第二节 发动机燃料添加剂	265
一、抗氧剂和金属钝化剂	265
二、汽油清净剂	265
三、抗静电剂	265
四、防冰剂	265
五、抗磨防锈剂	266
六、柴油流动性改进剂	266
七、柴油十六烷值改进剂	266
主要参考文献	267
第七章 原油评价及原油加工方案	268
第一节 原油评价的内容	268
一、原油的性质分析	268
二、原油的简单评价	268
三、原油的基本评价	269
四、原油的综合评价	270
第二节 国内外主要原油的性质及特点	273
一、我国主要原油的性质及特点	273
二、国外部分原油的性质及特点	275
第三节 原油性质及其加工方案	276
一、原油加工方案的类型	277
二、原油的类型与加工方案的关系	277
三、典型的原油加工流程	278
主要参考文献	279

下篇 石油加工过程的化学原理

第八章 热转化	283
第一节 石油的热转化反应	283
一、烷烃的热转化反应	283
二、环烷烃的热转化反应	285
三、芳香烃的热转化反应	285
四、烯烃的热转化反应	286
五、非烃类化合物的热转化反应	287
第二节 烃类热解反应的历程	288
一、自由基链反应历程	288
二、自由基非链反应历程	291

三、分子反应历程	292
第三节 烃类热解反应动力学	292
一、各类单体烃的热解反应动力学	293
二、烃类混合物的热解反应动力学	295
第四节 高温热解	296
一、概述	296
二、原料对高温裂解的影响	297
三、反应条件对高温裂解的影响	299
四、烃类高温裂解反应动力学特征	302
第五节 减黏裂化	304
一、概述	304
二、渣油减黏裂化反应	305
三、渣油在减黏裂化过程中胶体性质的变化	307
四、渣油减黏裂化的影响因素	309
五、临氢减黏裂化及供氢剂临氢减黏裂化	309
第六节 延迟焦化	311
一、概述	311
二、原料及反应条件对延迟焦化的影响	313
三、石油焦的生成	314
主要参考文献	316
第九章 催化裂化	318
第一节 概述	318
第二节 催化裂化反应	320
一、催化裂化的正碳离子链反应历程	320
二、各族烃类的催化裂化反应	323
三、石油馏分的催化裂化	329
四、重油的催化裂化	332
五、催化裂化的反应热	333
第三节 催化裂化催化剂	334
一、催化裂化催化剂的组成和结构	334
二、催化裂化催化剂的性能	340
三、催化裂化催化剂的助剂	345
四、分子筛催化剂的进展	348
第四节 催化裂化反应的影响因素	349
一、催化剂的影响	349
二、原料组成的影响	350
三、反应条件的影响	356
第五节 催化裂化反应及催化剂再生动力学模型	360
一、催化裂化反应动力学模型	360

二、催化裂化催化剂再生动力学模型	361
第六节 多产低碳烯烃的催化裂化新工艺	363
一、最大量生产丙烯的技术	363
二、生产低碳烯烃兼顾汽油的技术	364
三、生产乙烯、丙烯为主的催化热裂解	365
主要参考文献	366
第十章 催化重整	368
第一节 概 述	368
第二节 催化重整的化学反应	369
一、六员环烷烃脱氢反应	369
二、异构化反应	371
三、烷烃脱氢环化反应	372
四、氢解及加氢裂化反应	374
五、积炭反应	374
第三节 催化重整催化剂	375
一、催化重整催化剂的双功能特性	375
二、催化重整催化剂的组成	376
三、催化重整催化剂的失活	385
四、催化重整催化剂的再生	386
五、催化重整催化剂的品种及性能	387
第四节 催化重整原料的影响	388
一、馏分范围的选定	388
二、烃类组成的影响	389
三、杂质含量的影响	391
第五节 反应条件对催化重整的影响	392
一、反应温度	392
二、反应压力	393
三、空间速度	394
四、氢油比	394
第六节 催化重整反应及催化剂再生动力学模型	395
一、催化重整反应动力学模型	395
二、催化重整催化剂再生动力学模型	396
主要参考文献	396
第十一章 催化加氢	398
第一节 加氢处理	398
一、概述	398
二、加氢处理反应	399
三、加氢处理催化剂	412
四、加氢处理的影响因素	419

第二节 加氢裂化	421
一、概述	421
二、加氢裂化反应	424
三、加氢裂化催化剂	429
四、加氢裂化的影响因素	430
第三节 润滑油加氢、临氢降凝和重油加氢	433
一、润滑油加氢	433
二、临氢降凝	435
三、重油加氢	440
第四节 氢气的制取	444
一、烃类水蒸气转化法制氢	444
二、重油部分氧化法制氢	449
主要参考文献	450
第十二章 高辛烷值汽油组分的制取	452
第一节 催化烷基化	452
一、概述	452
二、异丁烷与烯烃的烷基化反应	453
三、原料对烷基化过程的影响	455
四、硫酸法烷基化	456
五、氢氟酸法烷基化	459
六、烷基化方法的新进展	461
第二节 催化醚化	463
一、概述	463
二、醚化催化剂	465
三、醚化的影响因素	466
第三节 催化异构化	467
一、概述	467
二、异构化反应的影响因素	468
三、异构化催化剂	469
第四节 催化叠合	471
一、概述	471
二、叠合反应	471
三、非选择性叠合	472
四、选择性叠合	473
主要参考文献	475
第十三章 原油的预处理、石油产品的精制及废水处理	476
第一节 原油的脱水脱盐	476
一、原油中所含的水和盐	476
二、原油脱水脱盐原理	478

第二节 气体脱硫及硫磺回收	482
一、气体脱硫	482
二、硫磺回收	483
第三节 轻质油品的精制	484
一、酸碱精制	484
二、催化氧化脱硫醇	487
三、吸附脱硫	489
第四节 润滑油的精制	490
一、溶剂脱沥青	490
二、溶剂精制	493
三、溶剂脱蜡	496
第五节 炼油厂废水处理	500
一、物理处理方法	501
二、物理-化学处理方法	502
三、生物化学处理方法	503
主要参考文献	506
第十四章 用石油及天然气制取石油化学品	507
第一节 以甲烷为原料合成的产品	507
一、合成气	507
二、甲醇	507
第二节 以低分子烯烃为原料合成的产品	508
一、以乙烯为原料的合成	508
二、以丙烯为原料的合成	510
三、以丁烯和丁二烯为原料的合成	513
第三节 以芳香烃为原料合成的产品	514
一、以苯为原料的合成	514
二、以甲苯为原料的合成	518
三、以二甲苯为原料的合成	518
第四节 以高级烷烃为原料合成的产品	519
一、高级脂肪酸	519
二、高级脂肪醇	520
三、氯化石蜡	520
四、长链二元酸	520
五、单细胞蛋白	520
主要参考文献	521
第十五章 用煤制取液体燃料	522
第一节 制取煤基液体燃料的原料	522
一、煤的成因	523
二、煤的组成	523

第二节 用煤制取合成气	527
一、煤气化制取合成气的基本化学反应	527
二、气化用原料煤的要求	528
三、煤的气化方法	528
第三节 煤(或油页岩)低温干馏制取液体燃料	529
一、煤或油页岩的干馏	529
二、低温干馏对原料煤的要求	530
三、低温干馏产物	531
第四节 煤直接液化制取合成液体燃料	536
一、概述	536
二、煤加氢液化过程中的化学反应	537
三、煤加氢液化的影响因素	538
四、煤液化粗油的组成和性质	541
第五节 煤间接液化技术	543
一、费托合成	543
二、由 CO 和 H ₂ 合成甲醇和低碳醇	546
三、由 CO 和 H ₂ 合成二甲醚	547
四、甲醇转化为烃类	549
五、碳一化学的其他产品	550
主要参考文献	552

附录

附录一 烃类及非烃类的物理性质	555
附表 1-1 正构烷烃的物理性质	555
附表 1-2 异构烷烃的物理性质	556
附表 1-3 环烷烃的物理性质	557
附表 1-4 烯烃的物理性质	558
附表 1-5 二烯烃及炔烃的物理性质	559
附表 1-6 芳香烃的物理性质	560
附表 1-7 含氧化合物的物理性质	561
附表 1-8 含硫、含氮、含氯化合物的物理性质	562
附录二 常用图表	563
附表 2-1 国际单位与其他单位换算表	563
附表 2-2 相对密度与 API 度换算表	564
附表 2-3 石油密度温度系数(γ 值)表	565
附表 2-4 运动黏度、恩氏黏度、赛氏黏度、雷氏黏度对照表	566
附表 2-5 不同温度下水的蒸汽压	569
附图 2-1 $n-d-M$ 法求 $\%C_A$ 列线图(20 °C)	571
附图 2-2 $n-d-M$ 法求 $\%C_R$ 列线图(20 °C)	572

附图 2-3 $n-d-M$ 法求 R_A 列线图(20°C)	573
附图 2-4 $n-d-M$ 法求 R_T 列线图(20°C)	574
附图 2-5 $n-d-M$ 法求 $\%C_A$ 列线图(70°C)	575
附图 2-6 $n-d-M$ 法求 $\%C_R$ 列线图(70°C)	576
附图 2-7 $n-d-M$ 法求 R_A 列线图(70°C)	577
附图 2-8 $n-d-M$ 法求 R_T 列线图(70°C)	578
附图 2-9 石油馏分性质关联图	579