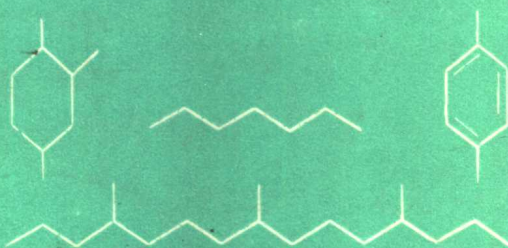
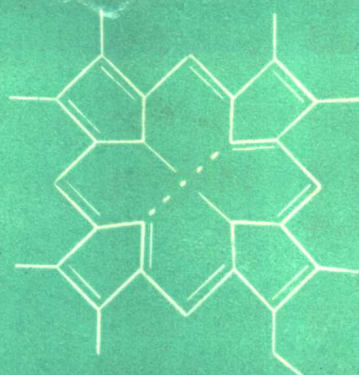


PETROLEUM CHEMISTRY

石油化学

陈绍洲 徐佩若 编著



COMPOSITION · OIL & GAS · CHARACTERIZING
PRODUCTS · PETROCHEMICALS · PROCESSING

华东化工学院出版社

石 油 化 学

陈绍洲 徐佩若 编著

华东化工学院出版社

(沪)新登字208号

石 油 化 学

Shiyou Huaxue

陈绍洲 徐佩若 编著

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路130号)

新华书店上海发行所发行

上海长鹰印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 12 插页 1 字数 322 千字

1993年1月第1版 1993年1月第1次印刷

印数 1—3000 册

ISBN 7-5628-0238-6/TQ·35 定价 12.50 元

内 容 提 要

本书系统介绍了石油化学的基本知识,内容包括石油化学组成、石油产品化学、石油组成分析、石油加工化学和石油化学品合成化学等五个方面。作者力图对石油化学中的基本原理进行深入而又简明的论述,在取材上注意了系统性和实用性。

本书可作为高等院校石油加工、有机化工和化学工程专业师生的教学用书,也可作为科研、设计、生产和应用部门有关专业人员的参考读物。

序 言

编写这本《石油化学》的主要目的是为高等院校有关专业的教学提供一本简明的教材。为此,作者力图使本书的论述有系统性,取材做到少而精。在这一前提下,还对某些基本原理和实用知识作了较详细的介绍,以适应对石油化学有浓厚兴趣的学生及工程技术人员的要求。

石油化学是应用化学的一个分支。石油化学的知识积累和成果涌现都是以石油炼制和石油化工的发展为源动力的。在浩如烟海的石油化学的知识海洋中汲取出少量比较精华的、但又能成系统的材料是相当困难的。本书试图以当今石油炼制和石油化工的工艺为背景,以石油烃的化学组成和化学转化为主要线索对石油化学的基本原理和知识进行系统而简要的介绍。同时,还把表征石油复杂混合物的一些基本概念(如族组成、结构族组成、沸点分布、集总组分等概念)及其应用作为贯穿全书的重点。

作者在编写本书的过程中得到了华东化工学院刘馥英教授、汪仁教授和李承烈教授的关心和鼓励,也得到了华东化工学院石油加工系和石油加工研究所的支持,还得到了石油大学梁文杰教授的帮助,在此表示衷心的感谢。

本书第0~8章(共九章)由陈绍洲编写,第9~11章(共三章)由徐佩若编写,全书由陈绍洲审阅。由于作者才疏学浅,竭诚希望各位专家和读者教正。

作 者

于华东化工学院

目 录

0 绪论	1
0.1 石油资源	1
0.1.1 有关定义	1
0.1.2 石油储量	2
0.1.3 石油资源的重要性	3
0.2 石油的利用	5
0.2.1 石油的生产	5
0.2.2 石油的加工和利用	8
0.3 石油化学	10
1 石油的化学组成	12
1.1 天然气的化学组成	13
1.2 原油的元素组成和一般性质	14
1.2.1 原油的元素组成	14
1.2.2 原油的一般性质	15
1.3 原油的化学组成	16
1.3.1 原油及其馏分中化合物的沸点分布	17
1.3.2 原油及其馏分中烃类组成的表示方法	25
1.3.3 石油馏分的单体烃组成	27
1.3.4 石油馏分的烃族组成	35
1.3.5 石油馏分的烃类结构族组成	37
1.3.6 石油馏分的虚拟组分和烃类集总组分	39
1.3.7 原油及其馏分中的非烃组分	40
1.3.8 广义的族组成和结构族组成	49
1.4 石油的成因和原油的化学分类	51

1.4.1	石油的成因	51
1.4.2	原油的化学分类	53
1.4.3	原油评价	59
2	石油烃的物化性质	61
2.1	石油烃的物理性质	61
2.1.1	单体烃化合物的物理性质	61
2.1.2	各烃族化合物的物理性质的比较	75
2.1.3	烃类混合物的物理性质	86
2.1.4	石油馏分烃类组成的表征方法	87
2.1.5	石油馏分的物理性质	89
2.2	石油烃的化学性质	101
2.2.1	氧化与燃烧	101
2.2.2	石油烃与硫酸的反应	109
2.2.3	烃类分子络合物	111
3	石油基燃料	116
3.1	汽油	116
3.1.1	汽油的规格要求	116
3.1.2	汽油的抗爆性	116
3.1.3	汽油的挥发性	126
3.1.4	汽油的安定性	127
3.2	柴油	128
3.2.1	柴油的规格要求	128
3.2.2	柴油的抗爆性	129
3.2.3	柴油的其他性能要求	133
3.3	喷气燃料	136
3.3.1	喷气燃料的规格要求	136
3.3.2	喷气燃料的燃烧性能	138
3.3.3	喷气燃料的低温性能	140

3.3.4	喷气燃料的其他性能	141
3.4	灯用煤油	143
3.5	液化石油气	144
3.6	燃料油	145
4	润滑油及其他石油产品	146
4.1	润滑油	146
4.1.1	摩擦与润滑	146
4.1.2	润滑油基础油	148
4.1.3	润滑油的分类和质量要求	154
4.1.4	润滑油添加剂	156
4.1.5	润滑油的调合	156
4.2	润滑脂	158
4.3	石蜡和地蜡	160
4.3.1	石蜡	160
4.3.2	地蜡	162
4.4	石油沥青	162
4.4.1	沥青的规格要求	162
4.4.2	沥青的化学组成和胶体结构	163
4.4.3	沥青的化学组成和胶体结构与使用性能的关系	166
4.5	石油焦	167
4.6	溶剂油和化工原料类石油产品	169
4.6.1	溶剂油	169
4.6.2	化工原料类石油产品	169
5	石油化学组成分析	171
5.1	石油分析和石油化学组成分析	171
5.2	烃族组成分析	172
5.2.1	液固吸附色谱法	172

5.2.2	气相色谱法	174
5.2.3	质谱分析法	176
5.2.4	用物性数据估算烃族组成的方法	180
5.3	广义的族组成分析	183
5.3.1	四组分分析	183
5.3.2	渣油或高沸馏分的详细族组成分析方法	184
5.4	烃类结构族组成分析	184
5.4.1	直接法	184
5.4.2	n-d-M 方法	186
5.4.3	红外光谱法	191
5.4.4	核磁共振波谱法	191
5.5	广义的结构族组成分析	192
5.5.1	密度法(E-d-M 法)	192
5.5.2	^1H 核磁共振谱法	193
5.5.3	平均分子结构的研究	194
5.6	元素分析	195
5.6.1	碳、氢、硫、氮、氧元素分析	195
5.6.2	其他非金属元素和微量金属元素分析	196
5.7	有关石油化学组成的其他分析方法	197
5.7.1	烯烃含量分析	197
5.7.2	芳烃含量分析	197
5.7.3	正构烷烃含量分析	199
5.7.4	单体烃分析	199
5.7.5	色谱法模拟实沸点蒸馏	200
6	石油的分离	201
6.1	蒸馏	201
6.1.1	原油的常减压蒸馏	201
6.1.2	精密分馏	203
6.1.3	特殊蒸馏	204

6.2	抽提	205
6.2.1	芳烃抽提	205
6.2.2	润滑油基础油的溶剂精制	205
6.3	吸附	205
6.3.1	分子筛脱蜡	205
6.3.2	混合二甲苯吸附分离	206
6.3.3	吸附精制	206
6.4	结晶	207
6.4.1	润滑油脱蜡和石蜡发汗	207
6.4.2	芳烃化合物的结晶法分离和提纯	207
6.5	溶剂沉淀	207
6.6	物理加工和化学加工	208
6.6.1	利用化学反应的分离方法	208
6.6.2	化学精制	209
6.6.3	物理加工的局限性和化学加工的必要性	210
7	石油的热加工	211
7.1	石油烃热加工化学	211
7.1.1	烃类热转化中化学反应的复杂性	211
7.1.2	烃类热反应的基本理论	213
7.1.3	烃类的热转化规律	215
7.1.4	烃类混合物和石油馏分或渣油的热转化	216
7.2	石油热加工过程	219
7.2.1	石油热加工的几种主要工艺过程	219
7.2.2	热裂化	219
7.2.3	减粘裂化	220
7.2.4	焦化	221
7.2.5	高温裂解	221
8	石油的催化加工	222

8.1 催化裂化	222
8.1.1 催化裂化过程中的化学反应	222
8.1.2 催化裂化催化剂	233
8.1.3 催化裂化的工业应用和效果	243
8.2 催化重整	244
8.2.1 催化重整中的化学反应	245
8.2.2 重整催化剂	249
8.3 加氢精制和加氢裂化	254
8.3.1 加氢精制和加氢裂化中的主要化学反应	254
8.3.2 加氢精制催化剂和加氢裂化催化剂	257
8.3.3 加氢精制和加氢裂化的工业应用及效果	258
8.4 其他催化加工过程	261
8.4.1 C_4 烷基化	261
8.4.2 轻质烷烃异构化	262
8.4.3 烯烃叠合	262
8.4.4 MTBE 合成	262
8.4.5 临氢降凝	263
9 石油化学合成的产品及原料	264
9.1 三大合成材料	265
9.1.1 塑料	265
9.1.2 合成纤维	270
9.1.3 合成橡胶	275
9.2 其它石油化学品	277
9.2.1 表面活性剂	278
9.2.2 增塑剂	281
9.2.3 橡胶助剂	281
9.2.4 纤维助剂	282
9.2.5 油田化学品	282
9.3 石油化学合成的基础原料和主要中间产品	282

9.3.1	基础原料	282
9.3.2	主要中间产品	283
10	石油化学的基本原料生产	298
10.1	石油裂解	289
10.1.1	裂解原料	289
10.1.2	裂解化学反应	290
10.1.3	裂解反应动力学	293
10.1.4	裂解条件的选择	295
10.2	烯烃的生产和利用	299
10.3	芳烃的生产和利用	305
10.4	其它重要原料的生产和利用	310
10.4.1	合成气的生产和利用	310
10.4.2	乙炔的生产和利用	312
11	石油化学合成中的重要反应	314
11.1	聚合反应	314
11.1.1	加成聚合	314
11.1.2	缩聚	320
11.2	催化加氢与脱氢	321
11.2.1	反应的分类	321
11.2.2	加氢、脱氢反应的热力学特征	323
11.2.3	有机化合物结构对加氢速度的影响	324
11.2.4	加氢与脱氢反应机理	326
11.2.5	加氢、脱氢催化剂	327
11.2.6	催化加氢、脱氢反应实例	328
11.3	氧化反应	339
11.3.1	氧化反应的分类	336
11.3.2	氧化过程的特点	337
11.3.3	烃分子结构对氧化的影响	338

11.3.4	饱和碳原子上的均相氧化·····	340
11.3.5	烃类及其衍生物的非均相催化氧化·····	342
11.3.6	烯烃的均相配位氧化·····	346
11.4	羰基合成·····	350
11.4.1	氢甲酰化反应·····	351
11.4.2	氢羧基化反应和氢酯基化反应·····	352
11.4.3	甲醇羰化制醋酸·····	353
11.5	其它重要反应·····	355
11.5.1	烷基化反应·····	355
11.5.2	异构化反应·····	358
11.5.3	歧化反应·····	361
11.5.4	卤化反应·····	363
11.5.5	水合和脱水·····	365
	主要参考文献·····	368

0 绪 论

石油是一种重要的天然资源，但它的产量和储量都比人们希望的要少得多。对“宝贵但有限”的石油资源如何利用已成为科技界、工商界、政治界乃至军事界所共同关心的问题。从科学技术的角度来看，要利用好石油资源就必须了解石油的组成和性质，了解各种石油产品的用途、规格和它们对石油组成的要求，了解各种石油化工产品的作用、性质和它们的生产途径，还要了解石油加工过程中的有关化学原理。石油化学作为应用化学的一个分支，其任务就是要研究上述这些问题，使石油资源能在科学的基础上得到合理的利用。

0.1 石 油 资 源

0.1.1 有关定义

石油是什么？这似乎是人人都能回答的问题。但是，对石油等名词的一种比较科学的命名方案还是在1983年第11届世界石油大会上正式提出的。这个命名方案对石油等名词作了如下的定义：

石油(Petroleum)，指气态、液态和固态的烃类混合物，具有天然的产状。

原油(Crude Oil)，是指石油的基本类型，储存在地下储集层内，在常压条件下呈液态。原油中也包括一小部分液态的非烃组分。原油在油层条件下其粘度不大于 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (10^4 cP)。

天然气(Natural Gas)，也是石油的主要类型，呈气相。或处于地下储层条件时溶解在原油内，在常温和常压条件下又呈气态。

天然气内也包括一部分非烃组分。

天然气液(Natural Gas Liquids), 是天然气的一部分, 从分离器内, 天然气处理装置内呈液态回收。天然气液包括(但不限于)甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然气汽油和凝析油等。也可能包含少量非烃类。

天然焦油(Natural Tar), 是石油天然气沉积的产物, 呈半固态或固体状态。其天然成分中常含少量硫、金属和其他非烃类。天然焦油的粘度(在常温常压下)大于 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。天然焦油需要预处理后才能正常炼制。

以上命名方案中对“石油”这一定义是很清楚的。但是由于“石油”这个词沿用已久, 习惯上在不少场合仍将“石油”用作上述命名方案中“原油”这种含义。如常讲“石油及天然气”就是一例。

0.1.2 石油储量

第11届世界石油大会上, 专家们的估计是: 世界原油总的可采储量为 2460 亿吨; 世界天然气总的可采储量为 2.714×10^6 亿 m^3 。在第12届世界石油大会上的估计也与此基本接近。以目前的开采速度计, 原油资源还可维持 60 年左右, 天然气资源还可维持 150 年左右。所以, 从长远的观点来看, 石油资源还是相当有限的。

世界原油可采储量的分布见表 0.1。中东地区蕴藏着大量的原油资源。美国和原苏联也都是富有原油资源的国家。中国的大规模原油储量都是在 60 年代以后才发现的。事实证明, 中国是一个原油资源较丰富的国家。

世界天然气可采储量的分布也不很均匀, 已探明的可采储量主要集中在原苏联、伊朗、美国、沙特阿拉伯、卡塔尔、加拿大、墨西哥等国家和地区。我国已探明的天然气可采储量接近 10000 亿 m^3 , 这也是一笔宝贵的财富。

世界石油资源的可采储量指的是按常规的开采技术和经济指

表 0.1 世界原油储量的估计(1985年)

(单位: 亿吨)

地区和国别	累计采油量	探明储量	总的可采储量的估计值
全世界	745	1131	2480
沙特阿拉伯	71	236	357
苏联	122	115	352
美国	193	67	313
伊朗	47	85	159
伊拉克	24	72	146
委内瑞拉	58	65	145
科威特	31	104	138
中国	15	34	99
墨西哥	17	43	95
阿联酋	13	65	85
利比亚	21	37	66

标去衡量的值得开采的储量。目前被视为非常规石油资源的重质和超重原油、焦油砂和油页岩也都是有潜在利用价值的,它们的储量在 3000 亿吨以上。

0.1.3 石油资源的重要性

石油是一种重要的能源。1988 年世界一次能源消费构成如表 0.2 所示。从表中数据可以看出,原油和天然气这两种石油能源占了总能源的一半以上。据分析,石油能源的优势地位将一直持续到 2010 年左右。

19 世纪,世界经历了由煤来代替薪柴作为主要能源的转变。除了一些国家的森林资源逐渐耗尽的原因之外,煤的能量密度高、便于贮运也是这种转变的原因。到了 20 世纪,石油逐步取代了煤成为主要的能源。这次能源替代过程不是由于煤的资源不足造成

的，而是由于石油能源的优良特性所促成的。石油能源比煤更干净，能量密度高，更便于贮运。以汽车和飞机为代表的现代运输工具以及各种现代化农业机械都是以石油基液体燃料的供应为基础的。脱离了石油能源就不可能有世界各国的现代化。

在我国，石油能源的作用是逐步增加的。1950年原油和天然气只占总能源的0.9%，到1960年、1970年就分别增加到3%和15.3%，1980年达到26.8%。近年来，我国石油能源在总能源中的比重一直在20%左右。这与石油能源在世界总能源的比重58%相比还是相当低的。

表 0.2 1988年世界一次能源消费构成

	消费量(亿吨油当量)	构成百分数
原油	30.39	37.6
天然气	16.31	20.2
煤	24.23	30.1
核能	4.39	5.4
水电	5.37	6.7
合计	80.74	100.0

石油作为化工原料变得越来越重要了。据统计，现代化工产品的80%直接或间接地与石油化工有关。特别是有机化工产品，95%以上是用石油原料来生产的。三大合成材料以其价廉物美、质轻耐用等优点已在各行各业中得到了广泛的应用。80年代末，世界合成树脂的产量以体积计已与钢铁相当，合成纤维的产量已与棉花相当，合成橡胶产量已超过天然橡胶的一倍。目前世界上用作化工原料的油气占总产量的7%。我国的化工用油约占原油产量的3.5%。

由于石油资源的重要价值和它们在数量上的相对不足，石油资源的合理利用就显得格外重要。从全球长远的观点来讲，石油