

北京市中学课本

化学教学参考资料

第三册

(石油化学基础知识部分)

北京人民出版社

北京市中学课本
化学教学参考资料
第三册

(石油化学基础知识部分)
北京市教育局教材编写组编

*

北京人民教育出版社
北京市新华书店发行
北京第二新华印刷厂印刷

*

1977年6月第1版 1977年6月第1次印刷
书号: K7071·482 定价: 0.19 元

说 明

在毛主席无产阶级革命路线的指引下，我国的石油化学工业得到了迅速发展。结合我国的这一实际情况，我们在中学化学教材中，编写了有关石油炼制及石油化工的简单内容，向中学生作常识性的介绍。为了有助于化学教师备课，我们编印了这份资料，供教学参考使用。

这份资料包括“炼油化学基础知识介绍”和“石油化学工业介绍”两部分。第一部分，是由北大化学系李宣文同志，根据他去年给部分中学化学教师所作讲座的内容、并结合自己的教学实践加以整理成文的。第二部分，是我们根据石化部黄伯琴同志的三次讲座内容、并在其协助下整理定稿的。在此，我们特向两位同志表示感谢。

局教材编写组

1977、4、

目 录

(一) 炼油化学工业基础知识介绍

一、石油的组成	2
1. 烃类的组成	3
2. 非烃化合物的组成	6
3. 天然气和油田气的组成	7
4. 石油的馏分组成	9
二、石油加工的典型流程	11
1. 燃料型	11
2. 燃料——润滑油型	12
3. 燃料——化工型	12
三、石油的一次加工过程	16
1. 常减压蒸馏	16
2. 润滑油的生产(略去)	17
3. 各种油品的组成	17
四、石油的二次加工过程	29
1. 热裂化、减粘裂化和延迟焦化	30
2. 催化裂化	35
3. 催化重整	39
4. 烷基化	43
5. 催化叠合反应	46
6. 加氢裂化	49

(二) 石油化学工业基础知识介绍

一、石油化学工业及其在国民经济中的意义	52
---------------------	----

二、石油化学工业的原料及其获得方法	53
1. 天然气(略去)	53
2. 与炼油厂结合起来,利用炼油厂的付产品	53
3. 裂解	53
三、基本有机化工原料的用途	67
1. 乙烯	68
(1) 聚乙烯	68
(2) 酒精	69
(3) 聚氯乙烯	70
(4) 维尼纶	71
(5) 环氧乙烷、乙二醇	73
(6) 苯乙烯	75
2. 丙烯	77
(1) 聚丙烯	77
(2) 丙烯腈	79
(3) 苯酚、丙酮	80
(4) 丁醇、辛醇	82
3. 丁烯	83
4. 苯	84
(1) 苯乙烯	84
(2) 环己烷	84
5. 甲苯	88
6. 二甲苯	89

(一) 炼油化学基础知识介绍

我国的石油工业在解放后,特别是60年代以来,在毛主席革命路线的指引下,得到迅速的发展。石油产量大幅度提高,炼油能力迅速增加,石油化工正在发展,整个石油战线一派蓬勃发展的良好形势。

以王进喜为代表的大庆石油工人,以“两论”为光辉的思想武器,以“一不怕苦,二不怕死”的大无畏革命精神,在“高天滚滚寒流急”的60年代初期,头顶青天,脚踏荒原,在我国东北地区坚持石油大会战。他们把井场当成反修防修的战场,豪迈地提出:“有条件上,没有条件创造条件也要上!”坚持“独立自主,自力更生”的方针,完全依靠自己的力量,只用三年多一点的时间,就拿下了大油田,实现了我国石油自给,闯出中国自己勘探、开发、建设油田的新路。为祖国争了光,为人民争了气。以后,英雄的石油工人,先后开发了江汉油田、胜利油田、大港油田以及高产的渤海湾油田,为我国的社会主义革命和社会主义建设做出了巨大的贡献。

随着新油田的不断开发,我国在炼油化学方面也有了飞速的发展。1958年在兰州炼油厂建立起第一套移动床催化裂化装置,第一次生产出高辛烷值的车用汽油和航空汽油。六十年代初在炼油工业战线上以催化裂化、铂重整、尿素脱腊、延迟焦化、催化剂和添加剂等“五朵金花”为代表的技术革新和技术革命的胜利,使我国的炼油能力不断增加,炼油技术水平空前提高。1965年,我国自己设计、自己制造、自己施工投产

的第一套 IV 型流化催化裂化装置在石油二厂投产,打破了美帝对流化催化裂化技术的垄断。以后,相继有好几套投入生产。新投产的装置不仅扩大了处理能力,而且采用了管道反应器等新技术。从而使催化裂化生产的产品不断增加,我国使用汽油的辛烷值水平提高了一大步。同时也由于催化裂化生产大量高质量的气体烃类,大大促进了我国有机合成工业的发展。

铂重整技术的发展和若干套工业装置的投产,提高我国汽油的辛烷值,特别是生产芳香烃的生产能力。

经过无产阶级文化大革命的锻炼,广大的石油战线的工人,科技人员和领导干部,努力贯彻执行毛主席的革命路线,开展轰轰烈烈的“工业学大庆”的群众运动,新的工厂陆续建成投产,技术革新不断开展,炼油“金花”普遍盛开,加氢裂化、分子筛脱腊、分子筛提升管催化裂化、多金属催化重整等新工艺和新技术相继研究成功并推广使用。1974年我国的石油产量比1964年增长了六点五倍,石油产品不仅能够自给,而且开始有了出口。我国已初步建立起从石油勘察、油田开采、炼油生产、管道运输、设计施工到科学研究等比较完整配套的石油工业体系。石油化学工业也在迅速发展,大型的石油化工基地相继兴建。化肥、农药、塑料、合成纤维和橡胶等石油化工产品将不断增加。总之,我国的石油工业和石油化工战线呈现着一派蓬勃发展的大好形势,这是毛主席革命路线的伟大胜利。

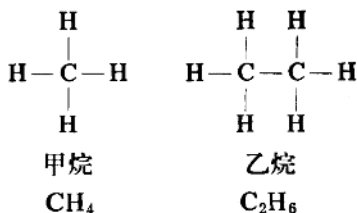
一、石油的组成

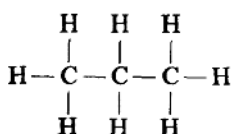
石油的组成非常复杂,但主要是由碳和氢两种元素组成。

碳、氢两种元素约占石油总重量的 96—99%。碳和氢组成的化合物称为碳氢化合物,简称为烃,烃类是加工和利用的主要对象。此外,石油中还含有硫、氧、氮等元素,它们的含量通常在1%以下,但它们与碳、氢形成的化合物含量就常达10—20%,通常称为非烃化合物。它们对石油加工和产品质量会造成严重的不良影响,常成为加工过程的突出矛盾。在石油中还含有微量的磷、钒、钾、镍、硅、钙、铁、镁、钠等元素。它们多以无机物的形式存在于油品里,虽然其含量极少,但会影响油品的质量,尤其是,钒、砷、铁等元素,在油品加工过程中,常常使催化剂中毒,影响了催化剂的性能。

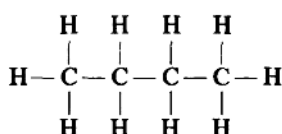
1. 烃类的组成。石油中有各种不同的烃类,按其结构可分为烷烃、环烷烃、芳香烃等。一般天然石油中不含烯烃,但二次加工产物中常会有数量不等的烯烃。现将各种烃类做一简单的介绍。

烷烃又分为直链烷烃和带有支链的烷烃。直链烷烃也叫正构烷烃,按碳原子数目的不同有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷。碳原子数在十个以上的,则用中文数字十一、十二……等命名。其化学结构式可以写做:





丙烷

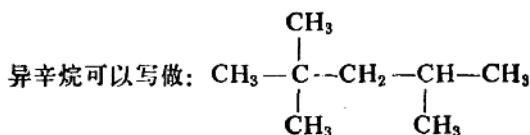
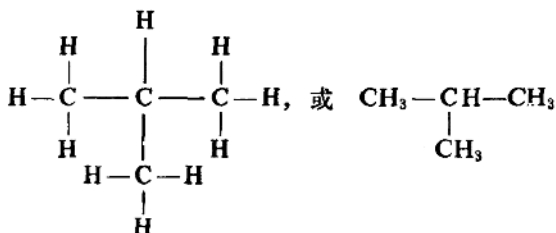


丁烷



正构烷烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n=1, 2, 3, \dots$)，丁烷以上开始有异构体，正丁烷通常写做 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ，正十六烷写做 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ 。正构烷烃中，由甲烷到丁烷为气体，戊烷以上为液体，正十六烷以上为石蜡状的固体。

异构烷烃是从四个碳原子以上（通常写 C_4 以上）开始形成。丁烷有正丁烷和异丁烷两种，异丁烷可写做：



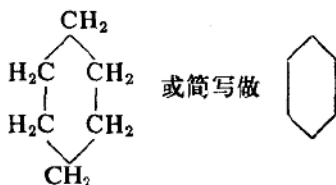
或 $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ ，显然，碳原子的数目愈多，异构体的数目也愈多。如前所述，烷烃随着碳原子数目的增加，逐渐由气体变为液体

再变为固体,在 C_5-C_{15} 范围内随着分子量的增加沸点升高。在 C_{16} 以上,随着分子量的增加熔点提高。烷烃的比重皆小于 1,而且随分子量增加而加大。一般说来,碳原子数目相同时,异构烷烃的沸点比正构烷烃低,支链愈多则沸点愈低。

环烷烃的通式为 C_nH_{2n} ,是环状结构,分为五碳环及六碳环两种。五碳环(五元环)称为环戊烷,其结构式为

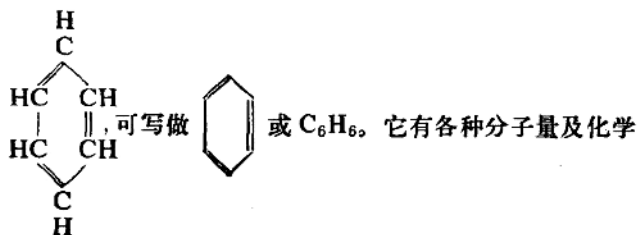


其结构式为

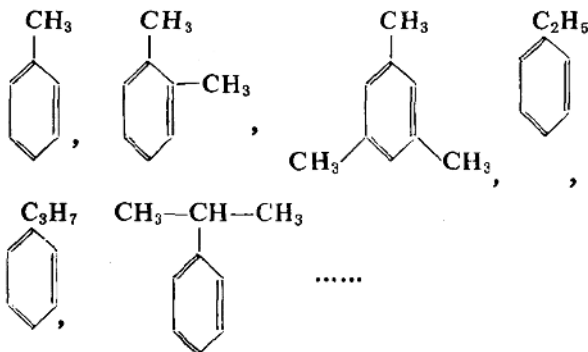


石油中存在着环烷烃和取代环烷烃以及高分子环烷烃,随着分子量的升高,环烷烃由液体逐渐变成固体蜡,叫做地蜡。

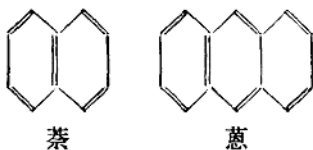
石油中存在的芳香烃有单环芳烃、双环芳烃及稠环芳烃,都是带有苯环的碳氢化合物。苯的结构式为



结构的烷基取代苯。如甲苯、二甲苯、三甲苯以及乙苯、丙苯、异丙苯……其化学式为:



双环芳烃为萘, 叁环芳烃为蒽, 其结构式为:



萘

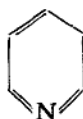
蒽

它们的烷基取代物, 存在于石油中。至于胶质和沥青质是环数更多的高分子化合物。

2. 非烃化合物的组成

天然石油中的非烃化合物, 主要是指含硫、含氧、含氮的碳氢化合物而言。硫化合物有硫化氢、硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩、苯骈噻吩等。硫化物除对金属有腐蚀作用外, 还会恶化油品的使用性能, 易使储存和使用中的油品氧化变质, 生成粘稠性沉淀, 从而影响发动机或机器的正常工作, 因此在炼制过程中必须将其除去。

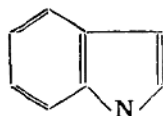
石油中的含氮化合物有吡啶



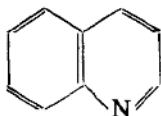
、吡咯



、喹啉



，喹啉



以及它们的衍生物。含氮

化合物在空气中易被氧化，颜色逐渐变深，最后变成树脂状物质。

石油中的含氧化合物，含量最多的是环烷酸



—(CH₂)_nCOOH

及酚等酸性物质，通称为石油酸，多在

中沸点馏分中存在(250—300°C)。

石油中还含有胶状沥青状物质，石油中的氧、氮、硫绝大部分以胶状沥青状物质存在，它们是一些分子量很高、分子中杂原子不只一种的复杂化合物，其结构尚不清楚。胶质一般能溶于石油醚(30—90°C的烷烃及环烷烃混合物)及苯，也能溶于一切石油馏分。在石油馏分中从煤油开始均有胶质存在。沥青质是一种深褐或黑色的无定形固体，没有挥发性，不溶于石油醚而溶于苯。它全部集中在渣油中，故可从渣油中脱出，经过氧化制成建筑及电器绝缘用沥青。

3. 天然气和油田气的组成。

天然气和油田气是石油的“家族”，是蕴藏在地下的可燃性气体。所不同的是天然气属于纯气矿，从地下只能开采出天然气。而油田气是开采石油时从油井中采出来的，每采一

吨石油同时大约可得五十立方米石油气。

天然气和油田伴生气主要组分是甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等低分子烃类。此外,有时还含有硫化氢、氮气和二氧化碳,其组成随产地而异,在许多情况下,甚至同一气田,气体成分也经常变动。表 1,2 分别给出几种天然气和油田气的组成(体积%)。

表一、天然气的组成

产 地	甲 烷	乙 烷	丙 烷	硫化氢	二 氧 碳	氢	氮	比 重
我国某地	89.99	0.19	0.10	1.46	3.1	0.07	5.01	0.622
我国某地	97.88	0.41	0.04	0.097	0.30	0.12	1.18	0.561
日本某地	98.6	—	—	—	1.2	—	—	0.590
苏联某地	98.8	0.3	0.2	0	0.2	—	0.4	0.560

表二、油田气的组成

产 地	甲 烷	乙 烷	丙烷以上	氮	氢	二氧化碳
我国某地	90—93	3—4	2	1—2	0.04	0.1
我国某地	77—80	6—9	2—5	0.3—3	0.03—0.12	0.02
日本某地	76.0	1.0	—	—	—	20.8
苏联某地	85.1	5.0	4.8	0.1	—	5.0

根据天然气的成分又分为干气(贫气)和湿气(富气)两种。干气通常含甲烷 80—90%,湿气除含甲烷和乙烷外,还含有大量丙烷、丁烷、戊烷。天然气和油田气,除了做燃料外,还是制造炭黑、合成氨、甲醇等有机化合物的重要原料。

4. 石油的馏分组成。

如上所述，石油主要是由烃类化合物组成并含有非烃化合物的一个复杂的混合物，很难将其中的烃一个个分离出来。人们通常按照石油各个组分的蒸气压的不同，用蒸馏的方法加以分离。由于石油是一个混合物，没有固定的沸点。将石油进行加热蒸馏时，低沸点的成分首先蒸发出来。流出第一滴油品的气体温度叫做初馏点，随着温度的升高，各个馏分不断蒸馏出来，在一定温度范围内馏出的油品叫做馏分，而油品馏出的温度范围叫做馏程，如航空汽油馏分的馏程为 40° —

表 3 大庆原油的馏分组成

馏程	馏出位置	用途	占百分比%
初馏— 95°C	初馏塔顶	重整原料	3.1
$95-130^{\circ}\text{C}$	常压塔顶	“ ” “ ”	1.1
$130-240^{\circ}\text{C}$	常压一线	航空煤油	9.9
$240-300^{\circ}\text{C}$	常压二线	轻柴油	6.5
$300-350^{\circ}\text{C}$	常压三线	轻柴油，变压器油	8.0
$350-370^{\circ}\text{C}$	常压四线	催化裂化原料	4.5
$370-400^{\circ}\text{C}$	减压一线	催化原料，润滑油	4.5
$400-450^{\circ}\text{C}$	减压二线	催化原料，润滑油	9.5
$450-500^{\circ}\text{C}$	减压三线	润滑油	11.2
$500-535^{\circ}\text{C}$	减压四线	润滑油	5.1
$>535^{\circ}\text{C}$	减压渣油	沥青、润滑油	36.1

180°C, 车用汽油馏分的馏程为 50°—200°C, 煤油馏分的馏程为 200°—310°C。当蒸馏到最后, 达到气体最高温度时, 叫做到达干点或干馏点。原油或油品的馏分和馏程的关系用百分数表示, 就是馏分组成。馏分组成是油品质量的重要指标。

根据原油的馏分组成, 就可参考拟定原油加工和利用的合理方案。例如大庆原油的馏分组成, 可以从表 3 中看出。

而另一种原油的馏分组成列入表 4。由表可见, 这种原油的馏分较重, 汽油、煤油馏分含量较少, 而重馏分含量较多。用做铂重整的原料只占原油总量的 2.2%, 而大庆原油中含量为 4.2%。

表 4 某原油的馏分组成

馏程	馏分所占 %
初馏点 108°C	
初馏 —130°C	2.2
130°—230°C	6.3
230°—300°C	8.0
300°—350°C	9.5
350°—400°C	8.0
400°—450°C	11.9
450°—480°C	10.2
480°C—500°C	4.8
>500°	38.7

对原油的组成而言, 还有一个重要的指标是硫含量, 它也决定原油的质量和加工的难易。如大庆原油的含硫量为 0.07—0.1%, 为超低含硫原油, 在加工过程中不易腐蚀设备, 也不造成环境污染, 所以为高质量原油。胜利油田的含硫

量较高,约占原油含量的 0.8—1.0%。

二、石油加工的典型流程

石油首先被用做燃料,是最重要的动力资源,随着炼油工业和化学工业的发展,出现了新兴的石油化学工业,即以石油为原料,综合利用以生产化工产品。因此,石油现在除了继续做燃料外,还为人类提供了更加丰富多采的产品,如塑料、合成纤维、合成橡胶、化肥、医药、炸药等等。

为了合理地利用资源,人们根据当时当地的具体条件,针对原油性质的特点,提出各种炼油工艺流程,对石油进行合理的加工,以满足国民经济的需要。

根据主要产品的不同,炼油厂的流程大致分为三种类型:

1. 燃料型:以汽油、煤油、柴油等燃料油为主要产品。2. 燃料-润滑油型:除生产燃料油外,还生产各种润滑油。3. 燃料-化工型:在生产燃料的同时,还对炼厂气进行综合利用以生产各种石油化工产品。

1. 燃料型:其流程可用下面两种为代表。首先介绍常压蒸馏-铂重整型流程。如图 1 所示。这种流程为简易型流程,多用于配合钢铁厂和发电厂生产,主要产品是燃料油,同时一部分汽油馏分可以经过铂重整生产芳香烃,常压重油用做燃料油。

图 2 是常减压——催化裂化——焦化型工艺流程,这类流程中将常减压蒸馏所得的渣油进行焦化,蒸馏和焦化得到的重质馏分用做催化裂化原料,这样可以增产轻质油品。

这种流程的特点是加工深度比较大,装置组成简单,技术水平比较高,产品质量也比第一种好得多,汽油辛烷值可达

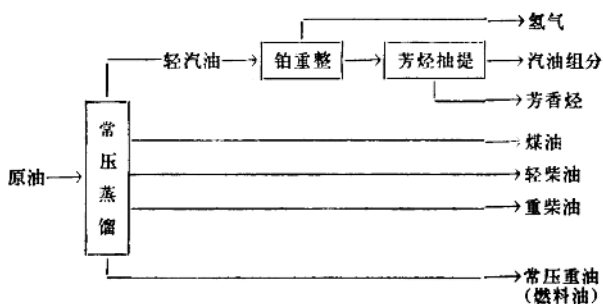


图1 常压蒸馏-铂重整型流程

70以上,轻质油的收率可达70%。同时还可以生产大量的裂化气,是石油化工的重要原料。

2. 燃料-润滑油类型

润滑油的产量在石油产品中虽只占1—5%左右,但其品种繁多,在国民经济和国防建设中占有很重要的地位。生产润滑油的过程主要有溶剂精制、溶剂脱蜡和白土精制等。近年来,我国的炼厂中有的用加氢精制代替白土精制,并有同时取代溶剂精制的趋势。如原料油是减压渣油时,还需增加丙烷脱沥青。这种类型的工艺流程如图3所示。

3. 燃料-化工类型

近年来,石油逐渐成为有机合成工业的主要原料资源,炼油厂也逐渐从单纯生产石油产品转化为综合利用石油资源的石油化工厂。在图4所示的这类工厂中,除生产各种燃料外,还利用催化裂化的气体产物和铂重整生产的芳香烃等做原料,生产合成橡胶、合成纤维、塑料、合成氨等各种化工产品。