



周耀坤 吴绍祖 赵长义

兰州大学出版社

石油煉制化學

石油炼制化学

周耀坤 吴绍祖 赵长义 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

兰州大学出版社

(甘)新登字第 08 号

内 容 简 介

本书的基本内容包括四部分。第一部分以化学组成为主线,阐明石油及其产品的组成、性能和评价;第二部分介绍了以制取燃料油和润滑油类等石油产品为主要目的的加工过程(包括石油产品精制过程)中的化学原理,并着重阐述石油和它的馏分中,各类化学组成在各种加工过程条件下发生的复杂的化学反应、机理及化学组成结构与化学反应的规律性等化学问题;第三部分是主要石油产品的精制化学;第四部分是以化学合成、结构和作用机理为主要内容的添加剂化学。同时,书中结合我国实际情况,适当地介绍了有关国内外科研和生产方面的最新技术成就和发展趋势。

本书可作石油院校的教材,也可供从事炼油工程技术、科学研究人员和管理干部阅读。

石油炼制化学

周耀坤 吴绍祖 赵长义 编著

兰州大学出版社出版

(兰州大学校内)

甘肃省激光照排中心排版

兰州人民印刷厂印刷 甘肃省新华书店发行

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 42

1993 年 6 月第 1 版 1993 年 6 月第 1 次印刷

字数: 1019 千字 印数: 1—1500 册

ISBN 7-311-00541-8/O·81 定价: 47.00 元

前 言

鉴于我国石油资源十分丰富,又拥有一支强大的生产、科研和管理队伍,为促使我国石油工业更快地发展和科技队伍水平不断地壮大提高,很有必要出版一些石油科学方面的书籍。基于上述,为了培养石油炼制科学方面的人才,为了祖国石油工业早日“四化”,我们愿尽微薄之力,作点奉献,这就是我们编写本书的目的。

本书的内容分为四部分,第一部分:石油和它的馏分(或产品)的化学组成、性能和评价;第二部分:制取燃料油和润滑油类等石油产品的主要加工过程;第三部分:石油产品的精制化学;第四部分:石油添加剂化学。

石油是一种组成极其复杂的混合物。有关它的各种加工过程中的一些问题和规律至今尚不能从理论上解释清楚。本书从石油和它的馏分或产品的化学组成、结构与性能评价,阐明精制化学原理,添加剂的合成、化学结构与作用机理,各加工工艺条件等本质问题,这在一定程度上可以克服生产上的盲目性,达到比较合理利用石油资源的目的。在此基础上,我们还注意介绍了各国生产和科研方面的先进生产经验、最新科技成就和发展动向。

本书由兰州大学化学系原石油化学专业周耀坤教授、吴绍祖、赵长义副教授共同编写,并得到了尹荣璫、丘昌隆副教授等人的帮助和支持,张玉兰讲师做了大量的校对工作。本书在内容上汇集进去了该专业30多年来的教学经验和科研成果,也凝结了各位编者的心血。不幸的是在本书编写和出版过程中有两位编者,我尊敬的老师先后离开人世,借此向他们表示沉痛悼念。

由于编者水平所限,书中缺点和错误,热情欢迎读者批评指正。

吴绍祖

1993. 3. 13

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一篇 原油(石油)及其产品的组成、性质和评价	(7)
第二章 原油的组成	(9)
第一节 原油的元素组成	(9)
第二节 原油的馏分组成	(10)
第三节 原油的化学组成	(12)
一、原油中的烃类组成	(12)
(一)单体烃组成	(12)
(二)族组成	(17)
(三)结构族组成	(23)
二、原油中的非烃类组成	(31)
(一)原油中的含硫化物	(31)
(二)原油中的含氧化合物	(42)
(三)原油中的含氮化合物	(45)
(四)原油中的胶状沥青状物质	(47)
(五)原油中的水及矿物质	(51)
第三章 原油的评价	(52)
第一节 原(石)油及其产品的一般物理化学性质和原油的分类	(52)
一、原油及其产品的一般物理化学性质	(52)
(一)比重与密度	(53)
(二)分子量	(57)
(三)粘度	(58)
(四)热性质	(60)
(五)蒸发与沸腾	(62)
(六)闪点、燃点及自燃点	(63)
(七)凝固点	(66)
(八)溶解度与溶解能力	(66)
(九)表面性质	(67)
(十)光学性质	(67)
(十一)电性质	(68)
二、原油一般性质的测定	(69)
(一)沥青质、硅胶胶质和含蜡量的测定	(69)
(二)氮含量的测定	(70)
(三)含盐量的测定	(70)
(四)原油及润滑油馏分的平均分子量	(71)
(五)碳、氢元素及微量金属的分析	(72)
三、原油的分类	(74)
(一)化学分类法	(74)
(二)工业分类法	(76)
第二节 原油的蒸馏	(77)
一、原油的简易蒸馏	(77)
二、原油实沸点蒸馏及窄馏分的性质	(78)
三、平衡汽化	(82)
第三节 直馏馏分的性质及组成分析	(87)
一、直馏轻质馏分(或产品)性质及组成分析	(87)
(一)汽油馏分	(87)
(二)喷气燃料馏分	(87)
(三)灯用煤油	(87)
(四)柴油馏分	(87)
(五)重整原料油	(87)
(六)裂解原料油	(87)
(七)裂化原料油	(87)
二、润滑油和蜡的实验室评价	(88)
(一)润滑油潜在含量的测定方法	(89)
(二)石蜡和地蜡的分析	(92)
三、重油、渣油及沥青性质的分析	(93)
(一)不同深度的重油的分析	(93)
(二)渣油的性质分析	(93)
附:任丘原油的评价示例	(93)

第四章 石油燃料的评价	(120)	第五章 石油润滑油类的评价	(157)
第一节 汽油燃料的评价	(120)	第一节 摩擦与润滑	(158)
一、汽油燃料的汽化作用	(120)	一、摩擦	(158)
二、汽油燃料的抗爆性	(121)	二、润滑	(160)
(一)燃料的燃烧	(121)	第二节 润滑油的粘温性能	(162)
(二)燃料的抗爆性	(123)	一、粘温性能的表达方式	(162)
(三)燃料的抗爆性与化学组成的关		(一)粘度比	(163)
系	(124)	(二)粘度温度系数	(163)
(四)提高汽油抗爆性的方法	(129)	(三)粘度指数	(163)
三、汽油的安定性	(130)	二、润滑油的化学组成与粘温性能的	
(一)化学组成对汽油安定性的影响	(131)	关系	(165)
(二)评价汽油安定性的方法	(132)	第三节 润滑油的氧化安定性	(170)
四、汽油的腐蚀性	(132)	一、烃类的液相氧化	(170)
第二节 喷气燃料的评价	(135)	二、润滑油基础油的化学组成与氧化	
一、空气喷气式发动机	(136)	安定性	(176)
二、喷气燃料的评价	(137)	三、润滑油抗氧化安定性的测定方法	(178)
(一)热值	(137)	(一)抗氧化安定性的测定方法	(178)
(二)燃料在低温下的使用性能	(139)	(二)热氧化安定性的测定方法	(178)
(三)燃料的起动性能和形成气阻的倾		第四节 润滑油的分类和规格	(178)
向	(140)	一、润滑油的分类	(178)
(四)燃料的燃烧性能	(140)	二、润滑油的产品规格	(184)
(五)燃料的安定性	(142)	(一)内燃机润滑油	(184)
(六)燃料的腐蚀性	(143)	(二)航空涡轮发动机润滑油	(196)
第三节 柴油燃料的评价	(147)	(三)齿轮油	(198)
一、柴油机燃料的滞燃期与爆震现象	(147)	(四)机械油	(204)
二、柴油主要质量指标	(149)	(五)汽轮机油	(205)
(一)柴油的十六烷值	(149)	(六)压缩机油	(206)
(二)柴油指数	(153)	(七)冷冻机油	(206)
三、评价柴油的其它指标	(153)	(八)气缸油	(206)

第二篇：自石油中制取石油产品(燃料、润滑油类以及石蜡、沥青等)的加工过程

第六章：原油的预处理——脱盐脱水	(211)	方法	(215)
第一节：原油中的水和盐类	(211)	(一)机械法	(215)
第二节：原油中水和盐类对加工的影响	(212)	(二)化学法	(215)
第三节：原油脱盐脱水原理	(214)	(三)电法脱盐脱水	(216)
一、原油乳化液及其物理化学性质	(214)	第七章：原油的蒸馏过程	(217)
二、破原油乳化液的原理及脱盐脱水的		第一节：蒸馏在石油炼制工业中的重	
		要性	(217)
		第二节：燃料型炼厂的蒸馏过程	(218)

一、概述	(218)
二、蒸馏过程分类	(219)
(一)、常压蒸馏	(219)
(二)、减压蒸馏	(220)
第三节:化工型炼厂的蒸馏过程	(220)
一、分类	(220)
(一)、拔头型蒸馏	(220)
(二)、常、减压蒸馏	(220)
二、蒸馏流程	(220)
(一)、拔头型蒸馏流程	(220)
(二)、常、减压蒸馏流程	(221)
第四节:原油的馏分组成	(222)
第八章: 原油热加工过程	(225)
第一节:概述	(225)
第二节:热加工过程中的化学原理	(225)
一、烷烃	(226)
二、环烷烃	(230)
三、芳烃	(231)
四、不饱和烃	(233)
五、混合型环烃	(233)
第三节:热加工过程中的反应热效应	(234)
第四节:热加工过程中的反应动力学	(234)
第五节:焦化过程	(236)
一、概述	(236)
二、延迟焦化	(236)
三、流化焦化	(239)
四、灵活焦化	(240)
第九章: 催化裂化	(242)
第一节:概述	(242)
第二节:烃类在催化裂化过程中的化学反应	(243)
一、烷烃	(243)
二、烯烃	(243)
(一)、断裂反应	(243)
(二)、异构化反应	(244)
(三)、氢转移反应	(244)
(四)、芳构化反应	(244)
三、环烷烃	(245)
四、芳烃	(246)
五、混合烃类(或石油馏分)	(246)

第三节:烃类在催化裂化过程的反应机理	(248)
第四节:催化剂和催化作用	(251)
一、硅酸铝催化剂	(251)
(一)、硅酸铝催化剂的化学组成	(251)
(二)、硅酸铝催化剂的结构和活性来源	(252)
二、分子筛催化剂	(253)
(一)、分子筛的化学组成	(253)
(二)、分子筛的结构	(254)
(三)、分子筛催化剂活性的来源	(255)
(四)、工业分子筛催化剂	(258)
三、催化剂的使用性能	(258)
(一)、物理性质	(258)
(二)、催化性能	(260)
(三)、机械性质	(261)
第五节:原料油的选择	(262)
一、原料油的化学组成	(262)
二、原料油组成对提高辛烷值的影响	(263)
第六节:工艺特点和操作条件	(264)
一、增产烯烃的化工型方案	(264)
二、多产汽油及提高辛烷值的方案	(264)
三、多产柴油的方案	(265)
第七节:工艺流程及设备	(267)
第十章: 催化重整	(270)
第一节:概述	(270)
第二节:催化重整过程的化学原理	(273)
一、原料预加氢	(273)
二、催化重整过程的化学原理	(274)
(一)、脱氢反应	(274)
(二)、异构化反应	(277)
(三)、氢化裂化反应	(278)
三、催化重整过程的反应机理	(279)
四、催化重整过程化学反应的热力学和动力学	(284)
(一)、催化重整过程化学反应热力学数据的计算	(285)
(二)、催化重整过程中各化学反应的热力学、动力学分析	(287)
第三节:催化重整过程原料的选择	(294)
一、原料的化学组成	(296)
二、有害杂质	(298)
第四节:催化剂	(299)

一、催化剂的组成	(299)	三、氢分压与氢油比	(325)
(一)、载体	(299)	第五节 工艺流程	(326)
(二)、金属组分	(299)	一、一段法一次通过流程	(326)
(三)、酸性组成	(300)	二、一段法全循环流程	(327)
二、各组分与催化性能的关系	(301)	三、两段法全循环流程	(328)
三、催化剂的使用性能	(304)	第六节 化工型加氢裂化	(328)
(一)、催化剂的活性	(304)	一、以生产芳烃原料为主的加氢裂化 ...	(328)
(二)、催化剂的选择性	(304)	二、以生产烯烃的裂解原料为主的加氢	
(三)、催化剂的稳定性	(305)	裂化	(329)
(四)、活性衰退与催化剂寿命	(305)	第七节 主要工艺设备	(330)
第十一章: 催化加氢	(306)	第十二章: 炼厂气及其加工利用	(332)
第一节: 概述	(306)	第一节 叠合过程	(332)
一、加氢精制	(306)	一、叠合过程的化学反应和主要影响	
二、加氢裂化	(306)	因素	(333)
第二节: 加氢裂化过程中的化学原		二、叠合过程催化剂	(335)
理	(307)	三、叠合过程的工艺流程	(337)
一、烷烃	(308)	四、叠合过程的发展趋势	(338)
二、环烷烃	(308)	第二节: 烷基化过程	(339)
三、芳烃	(309)	一、异构烷烃的烷基化过程	(340)
四、含硫化合物	(314)	(一)、烷基化反应和产物	(340)
五、含氮化合物	(318)	(二)、烷基化反应机理	(342)
六、含氧化合物	(320)	(三)、烷基化催化剂	(344)
(一) 酚类	(321)	(四)、烷基化的方法和工艺过程	(345)
(二) 环烷酸类	(322)	二、芳烃的烷基化过程	(350)
第三节 催化剂和催化作用	(322)	第三节: 异构化过程	(351)
一、无定型硅酸铝	(322)	一、烷烃的异构化反应	(351)
二、分子筛	(322)	二、烷烃异构化催化剂	(352)
第四节 过程条件	(324)	三、烷烃异构化反应机理	(353)
一、反应温度	(324)	四、烷烃异构化的工业过程	(354)
二、空速	(325)		
第三篇 石油产品精制化学			
第十三章: 化学精制	(359)		
第一节: 酸碱精制	(359)		
一、酸碱精制的原理	(359)	一、麦利精制	(363)
(一)、碱洗	(359)	二、阳离子聚合脱硫	(364)
(二)、硫酸(洗涤)精制	(360)	三、轻馏分的亚硝基硫酸-硫酸抽提 ...	(364)
(三)、高压电场沉降分离	(361)	四、高含硫组分的酸碱处理	(367)
二、酸碱精制过程的工艺流程	(361)	第十四章: 催化精制	(369)
三、酸碱精制操作条件的选择	(362)	第一节: 催化氧化脱硫醇法	(369)
第二节: 酸碱精制的某些改进方法 ...	(363)	一、基本原理、应用形式及其适用范围 ...	(370)
		二、脱硫醇的反应机理与动力学	(371)
		三、催化剂制备	(377)

(90A) (一)、磺化酞菁钴的制备	(377)	(04A) 三、预吸附含硫有机化合物的影响	(407)
(90A) (二)、固定床催化剂的制备	(377)	(04A) 四、工艺过程及操作条件	(407)
(90A) (三)、催化剂活化	(378)	(04A) 五、吸附剂的再生	(413)
(17A) (四)、助催化剂	(378)	第三节: 离子交换树脂精制	(413)
(17A) 四、工业生产流程及数据	(379)	一、离子交换树脂脱硫	(413)
(17A) (一)、处理催化裂化汽油	(379)	(24A) 二、离子交换树脂脱除原料油中的极性	
(17A) (二)、处理热裂化汽油及焦化汽油	(381)	化合物	(414)
(57A) (三)、处理煤油	(381)	(24A) 三、磺化铜型阳离子交换树脂脱硫醇 ..	(414)
(57A) (四)、处理喷气燃料	(382)	(24A) 四、典型工业装置情况	(415)
第二节: 水蒸汽催化脱硫	(383)	第十七章: 润滑油的溶剂精制	(417)
(57A) 一、水蒸汽催化脱硫的机理	(383)	第一节: 溶剂和润滑油在溶剂中的	
(47A) 二、水蒸汽催化脱硫催化剂	(384)	溶解度	(417)
(07A) 三、汽油馏分的水蒸汽催化脱硫	(386)	一、润滑油在溶剂中的溶解度	(417)
(07A) 四、柴油馏分的水蒸汽催化脱硫	(387)	二、选择性溶剂	(419)
第十五章: 加氢精制	(388)	第二节: 溶剂精制的工艺过程	(419)
第一节: 概述	(388)	一、糠醛精制过程	(420)
第二节: 加氢过程在炼油工业中的		(一)、糠醛精制的一般性质	(420)
应用	(389)	(二)、糠醛精制的工艺流程	(421)
一、加氢精制同铂重整、催化裂化、焦		二、苯酚精制过程	(422)
化结合	(390)	(一)、苯酚的性质	(422)
二、加氢裂化同催化裂化、焦化结合 ..	(390)	(二)、苯酚精制的工艺流程	(423)
三、全氢型流程	(390)	三、N-甲基吡咯烷酮精制过程	(423)
第三节: 加氢精制(脱硫、脱氮)催		(一)、糠醛、N-甲基吡咯烷酮和苯酚	
化剂	(391)	的比较	(423)
(28A) 一、浅度加氢精制催化剂	(391)	(二)、N-甲基吡咯烷酮精制的工艺	
二、深度加氢精制催化剂	(392)	流程	(425)
(48A) 三、催化剂形状对加氢活性的影响	(394)	第十八章: 润滑油的溶剂脱蜡	(427)
第四节: 轻馏分油加氢精制(脱硫、		第一节: 溶剂脱蜡原理	(427)
脱氮)	(394)	一、蜡在溶剂中的溶解度	(427)
一、汽油加氢精制	(394)	二、选择性溶剂	(428)
(40A) 二、煤油加氢精制	(397)	第二节: 蜡的结晶	(430)
(40A) 三、轻柴油加氢精制	(399)	一、蜡的组成和结晶形态	(430)
第十六章: 物理化学精制	(401)	二、脱蜡过程条件对蜡结晶的影响	(430)
第一节: 溶剂精制法	(401)	三、表面活性物质对蜡结晶的影响	(432)
(01A) 一、高压热水抽提法	(401)	第三节: 溶剂在脱蜡过程中的作用 ..	(433)
(01A) 二、其他溶剂精制法	(403)	第四节: 溶剂脱蜡的工艺过程	(436)
(01A) (一)、液氨精制法	(403)	一、丙酮、甲基乙基酮的物理化学性质 ..	(436)
(11A) (二)、碱性氯化铝水溶液精制法	(405)	(24A) 二、酮苯脱蜡的工艺流程	(437)
(11A) (三)、聚山梨酸酯-80精制法	(405)	第十九章: 润滑油的尿素脱蜡	(439)
第二节: 分子筛吸附精制	(405)	第一节: 尿素脱蜡的原理	(439)
(01A) 一、吸附剂的选择	(405)	一、络合物的生成	(439)
(11A) 二、分子筛对高沸点烷基硫醇的吸附 ..	(406)	(06A) 二、活化剂的作用	(440)

三、络合物的分解	(440)	二、加氢深度选择	(469)
第二节：尿素脱蜡的工艺流程	(440)	(一)、加氢裂化的工艺条件	(469)
一、湿法尿素脱蜡的工艺流程	(440)	(二)、加氢深度与产品质量的关系	(469)
二、干法尿素脱蜡分离正构烷烃的工 艺流程	(442)	(三)、加氢深度与原料油质量的关系	(471)
第二十章：润滑油的脱沥青过程	(445)	三、加氢裂化润滑油的安定性	(471)
第一节：丙烷脱沥青的原理	(445)	(一)、加氢裂化油的氧化安定性	(471)
第二节：脱沥青的溶剂	(448)	(二)、加氢裂化油的颜色安定性(光安 定性)	(472)
第三节：丙烷脱沥青的工艺流程	(449)	第四节：润滑油加氢催化剂	(472)
第二十一章：润滑油的白土精制	(452)	一、加氢补充精制催化剂	(473)
第一节：白土精制的原理	(452)	(一)、Co-Mo与Ni-Mo系催化剂	(473)
第二节：白土精制工艺	(452)	(二)、铁精制催化剂	(474)
第二十二章：润滑油的加氢	(456)	二、加氢裂化催化剂	(476)
第一节：润滑油加氢过程的基本化 学反应	(457)	(一)、Ni-W-Si-Al 型催化剂	(476)
一、开环、裂化等反应	(457)	(二)、Ni-Mo-Si-Al 型催化剂	(477)
二、异构化反应	(457)	(三)、Co-Mo-Si-Al 型催化剂	(478)
三、脱氧、脱硫、脱氮等反应	(457)	第五节：润滑油加氢降凝	(479)
四、脱蜡反应	(460)	一、催化脱蜡工艺的类型和特点	(479)
第二节：润滑油加氢补充精制	(461)	(一)、以加氢异构化反应为主的催化 脱蜡	(479)
一、工艺流程和操作条件	(461)	(二)、以选择性加氢裂化为主的催化脱 蜡	(480)
二、油品组成及性质	(462)	二、催化脱蜡催化剂	(482)
(一)、加氢时油品化学组成的变化	(462)	(一)、加氢异构化催化剂	(482)
(二)、反应条件对油品性质的影响	(463)	(二)、选择性加氢裂化催化剂	(483)
第三节：润滑油加氢裂化	(467)	三、加氢裂化-催化脱蜡生产润滑油的 工艺流程和试验数据	(484)
一、工艺过程概述	(468)		
第四篇：添加剂化学	(491)		
第二十三章：燃料添加剂	(492)	二、抗氧防胶剂的种类及合成方法	(504)
第一节：汽油抗爆剂	(493)	(一)、种类	(504)
一、汽油抗爆剂的种类和性能	(493)	(二)、抗氧剂合成	(507)
(一)、金属有机化合物抗爆剂	(493)	三、抗氧剂的作用机理	(507)
(二)、非金属有机化合物抗爆剂	(496)	第三节：十六烷值改进剂	(510)
二、甲基丁基醚抗爆剂的生产	(497)	一、十六烷值改进剂的种类及合成方法	(510)
(一)、工艺流程	(497)	(一)、种类	(510)
(二)、操作条件	(498)	(二)、合成方法	(511)
(三)、催化剂性能及产品质量	(499)	二、作用机理	(511)
三、抗爆剂的作用机理及添加效果	(501)	(一)、柴油机中的燃烧过程	(511)
第二节：抗氧防胶剂	(503)	(二)、十六烷值改进剂的作用机理	(512)
一、燃料的贮存和使用安定性	(503)	三、实用性能	(512)

(020)	(一)、改进十六烷值的效果	(512)	(250)	(二)、烷基水杨酸盐的制备	(552)
(020)	(二)、低温启动性的改进	(514)	(850)	(三)、含烷基水杨酸盐复合配方及其使	
(820)	(三)、对燃料性质的影响	(515)	(950)	用情况	(553)
	第四节: 金属钝化剂	(516)	(950)	三、磺酸盐	(553)
(820)	一、种类、化学结构及合成方法	(516)		(一)、磺酸盐的类型	(553)
(500)	二、作用机理	(518)	(950)	(二)、原料来源及其组成对磺酸盐质量	
	第五节: 抗静电剂	(520)	(050)	的影响	(554)
	一、种类	(520)	(050)	(三)、磺酸盐的合成方法	(555)
	(一)、阳离子表面活性剂	(520)	(150)	(四)、磺酸盐与其它添加剂的复合	(557)
	(二)、阴离子表面活性剂	(521)	(520)	四、无灰分散剂	(558)
	(三)、两性离子表面活性剂	(522)	(550)	(一)、丁二酰亚胺无灰分散剂	(558)
	(四)、非离子型表面活性剂	(522)	(450)	(二)、酚醛胺的曼尼希缩合物	(561)
	二、抗静电剂的作用机理	(522)	(650)	(三)、硫磷烃衍生的无灰剂	(564)
	第六节: 消烟剂	(524)	(650)	五、清净分散剂作用机理	(565)
	一、内燃机排气对大气的污染	(524)	(850)	(一)、在油中的状态	(565)
	二、消烟剂的种类及使用效果	(525)	(950)	(二)、在固体表面上的吸附状态	(566)
	第七节: 抗积炭添加剂	(528)	(040)	(三)、增溶作用	(568)
	一、抗积炭剂的种类、化学结构及合成		(140)	(四)、分散作用	(569)
	方法	(528)	(140)	(五)、酸中和作用	(571)
	(一)、磷酸三甲苯酯	(529)	(510)	第二节: 润滑油载荷添加剂	(573)
	(二)、二苯基磷酸甲苯酯	(530)	(610)	一、载荷添加剂的种类及特征	(574)
	(三)、磷酸三甲酯	(530)	(610)	(一)、油性添加剂	(574)
	(四)、苯磷酸甲酯	(531)	(440)	(二)、极压添加剂	(575)
	(五)、其它	(531)	(440)	二、载荷添加剂的作用机理	(592)
	二、抗积炭剂的作用机理	(531)		(一)、油性添加剂的作用机理	(592)
	(一)、防止沉积物赤热作用	(531)	(640)	(二)、抗磨添加剂的作用机理	(592)
	(二)、扫气作用	(532)		(三)、极压添加剂的作用机理	(594)
	第八节: 其它燃料添加剂	(533)	(640)	第三节: 润滑油抗氧抗腐蚀添加	
	一、防腐蚀添加剂(缓蚀剂)	(533)	(710)	剂	(597)
	二、防冰剂	(533)		一、抗氧抗腐蚀添加剂的类型、化学结	
	三、抗菌或抗微生物(酵母、霉)剂	(534)	(040)	构及合成方法	(597)
	四、重油添加剂	(536)	(040)	(一)、酚类抗氧剂	(598)
	第二十四章: 润滑油添加剂	(538)	(040)	(二)、含氮抗氧剂	(602)
	第一节: 清净分散(添加)剂	(538)	(440)	(三)、含硫磷抗氧剂	(603)
	一、烷基酚盐	(538)	(940)	二、抗氧化抗腐蚀添加剂的作用机理	(617)
	(一)、各种类型的烷基酚盐及其特性	(538)	(020)	(一)、碳氢化合物的初期氧化	(617)
	(二)、烷基酚盐的工业生产	(543)	(120)	(二)、酚型、胺型抗氧化剂	(619)
	(三)、含有烷基酚盐的复合配方及其使		(520)	(三)、硫型抗氧剂	(621)
	用情况	(546)	(520)	(四)、抗氧剂的作用	(622)
	二、烷基水杨酸盐	(548)	(420)	第四节: 润滑油粘度添加剂	(624)
	(一)、烷基水杨酸盐的化学结构及其使		(620)	一、粘度添加剂种类、化学结构及合成	
	用性能	(549)	(620)	方法	(624)

(一)、聚甲基丙烯酸酯	(625)	二、防锈剂的作用机理	(656)
(二)、聚异丁烯	(628)	(一)、防锈剂的溶存状态	(656)
(三)、聚烷基苯乙烯	(629)	(二)、防锈剂的吸附和防锈作用	(658)
(四)、聚乙烯基正-丁基醚	(629)	(三)、防锈剂的化学结构对吸附和防锈	
(五)、新型粘度添加剂 OCP 与烯烃共		性的影响	(658)
聚物	(629)	参考资料	(662)
二、粘度添加剂的性能比较	(630)		
(一)、稠化能力和粘温性能改进效果	(630)		
(二)、低温启动性能	(631)		
(三)、机械剪切性能和热稳定性能	(632)		
三、粘度添加剂的作用机理	(632)		
四、化学结构与粘度指数的关系	(634)		
五、含粘度添加剂油的使用性能	(636)		
(一)、流变性	(636)		
(二)、剪切安定性	(638)		
(三)、热安定性和化学安定性	(639)		
(四)、低温粘度及低温启动性	(640)		
(五)、分散性	(641)		
第五节： 润滑油降凝(添加)剂	(641)		
一、降凝剂的种类、化学结构及合成方法	(642)		
(一)、氯化石蜡和萘的缩合物(烷基萘)	(643)		
(二)、氯化石蜡和酚的缩合物	(643)		
(三)、聚甲基丙烯酸酯	(644)		
(四)、烷基化或酰基化聚苯乙烯	(644)		
(五)、醋酸乙烯酯-富马酸(马来酸)			
酯共聚物	(645)		
(六)、乙烯-醋酸乙烯酯的共聚物和			
多聚物	(645)		
(七)、 α -烯烃共聚物	(645)		
(八)、乙烯-丙烯共聚物及其氧化裂			
解产物	(646)		
二、降凝剂的性能	(646)		
(一)、化学结构与降凝作用的关系	(646)		
(二)、降凝剂的效果与润滑油的组			
成及精制深度的关系	(649)		
三、降凝剂的作用机理	(649)		
第六节： 润滑油防锈(添加)剂	(650)		
一、种类和化学结构	(651)		
(一)、磺酸盐	(652)		
(二)、羧酸及盐类和酯类	(652)		
(三)、磷酸及磷酸盐	(654)		
(四)、有机胺	(655)		
(五)、其它	(655)		

第一章 绪 论

远在 3000 年前,人们就知道了石油,但人类真正有效地用石油,则仅有 100 多年的历史。

石油的英文名称为 Petroleum,来自拉丁语 Petro(岩石的意思)与 Oleum(油的意思)两字拼写而成。即石油是由于“蕴藏在岩石层里的油”而得名的。

通常所谓的石油一词是泛指一切天然矿藏的气态、液态、固态(煤除外)以碳氢化合物为主要成分的、并含有含硫、含氧、含氮化合的混合物。同时包括天然气。天然气油(凝结油)、沼气、地蜡、地沥青以及从油母页岩中所获取的石油(通常叫人造石油)统称石油。

原油的英文名称为 Crude Oil,是指直接从石油井中开采出来的,通常是暗绿色、棕色、褐色以至黑色的粘稠易燃的油状液体。

由于石油与原油的主要成分都是碳氢化合物,两者通常可制取许多相同的化学产品,都用作燃料;因此,在一般论述中,经常将两者相提并论。久而久之,则两者相互通用了。

19 世纪初期,人类对石油的了解和利用仍甚少。

19 世纪中期,内燃机问世后,石油便成为主要的动力能源,并开始大量开采。

第二次世界大战结束以后,石油化学工业的发展,突飞猛进,日新月异,从石油为原料生产的石油化学工业比重日益增加,据估计,全世界生产的有机化学产品近 90% 来自石油。有人预测,到本世纪末,来自石油以外的其他原料(煤、农付产品等)生产的有机化学产品将不会超过 1—2%。

石油被认为是任何一个国家最重要的矿产资源,因为它对一个国家几乎所有经济部门的发展、国防建设和人民生活(吃、穿、用各个方面)都起着极其重要的作用。这主要表现在两个方面:一、它在世界能源结构中占首要地位;二、它为化学工业尤其有机化学工业提供了丰富而廉价的原料或产品。前者构成现代的石油炼制工业,而后者兴起了一门新型的石油化学工业。

在任何一个国家里,没有一个经济部门不广泛利用石油炼制工业的数百种甚至上千种石油产品,如:汽油。煤油、柴油等燃料油类,润滑油类,溶剂,固体石蜡,地蜡和沥青……等等。

在石油炼制工业的产品中,最重要的是发动机燃料和润滑油类。在各种发动机燃料中,内燃机和柴油机燃料,喷气式发动机燃料意义最大。现在生产的数百种润滑油(剂),保证了各个国民经济部门的需要。

石油燃料与其他能源比较,具有更大的工业上及经济上的优越性。这些燃料的优越性在于发热量大(燃烧 1 千克汽油发热量约为 10 300 千卡,燃烧 1 千克无烟煤的发热量只有 8000 多千卡),燃烧完全,灰分低,易流动,便于运输和使用等。

为了满足各种发动机发展对燃料及润滑剂的要求,石油炼制工业无论在燃料的结构上,或在加工工艺等方面比第二次世界大战以前都有巨大变化。在燃料结构上,近些年来,中间馏分的使用范围迅速扩大了,各种石油燃料产品的生产比重发生了明显的变化,目前喷气发动机燃料跃居首位,其次是柴油和车用汽油,而航空汽油用量最少。重油作燃料也在逐渐扩大。

为了适应燃料结构的变化,石油炼制工业也发生了明显的变化。目前,石油炼制工业主要特点是广泛采用催化加工过程。在石油炼制的直馏过程、热过程和催化过程中,后者占据主导地位。这些过程是:催化裂化、催化重整、催化烃化、催化迭合、催化异构化、催化加氢等过程。

特别需要指出的是近年建立起来的具有重大意义的石油化学工业。

石油化学工业通常是指以石油(包括天然气)及其产品为原料的化学工业。它的产品繁多,主要包括:化工基础原料(乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯、萘等),有机化工原料(醇、醛、酮、酸、醚等),三大合成材料(塑料、合成纤维、合成橡胶),合成氨、农药、医药、涂料、染料、合成洗涤剂、表面活性剂、爆炸物防腐剂、杀虫剂及其他有机化学产品。

石油化学工业,从本世纪 50 年代开始发展的,60 年代是迅猛发展时期。到 60 年代末,有机化学产品 90% 以上的原料,三大合成材料几乎全部的原料(单体)都来自石油和天然气。石油和天然气不仅使化学工业特别是有机化学工业的原料结构发生了根本变革。同时,使化学工业的面貌发生了重大变化。70 年代以来,石油化学工业在国民经济和整个化学工业中的重要性,越来越被各国所重视。长期停留在传统煤化学工业阶段的苏联和东欧各国,也迎头直追,把化学工业发展的重点转向石油化学工业。第三世界特别是一些产油国家,把发展石油化学工业,作为发展民族经济,争取民族独立的一项重要战略措施。

目前,石油化学产品已占化学工业产品的 80%。在国外,石油化学工业用的原油一般约占原油总量的 5% 左右,而发达的资本主义国家则超过这一比例,到 1990 年,已增至 11.6% 左右。

世界各国石油化学工业发展的速度及以乙烯产品为代表的生产能力和产量,美国处于领先地位,其次是日本、西德、再次是西欧各国,见表 1—1、1—2、1—3。

表 1—1 世界各国石油化学工业发展速度

国别	1951—1960 年 平均增长率 %	1961 — 1970 年 平均增长率 %	1971 年 增长率 %	1972 年 增长率 %
美	6.3	6.7	6.5	10.3
日	17.2	13.6	5.1	7.9
西德	11.9	10.3	6.0	5.5
意	13.8	10.0	—	8.9
法	9.1	10.1	8.3	8.2
英	5.6	5.8	1.5	6.2
苏	13.5	12.7	11.0	9.0

表 1—2 世界各国乙烯生产能力 (万吨 / 年)

国 别 生产能力(万吨) 年	美	日	西 德	意	英	法	荷 兰
1966	484.9	120.4	104.3	58.1	95.4	26.3	—
1967	695.3	145.4	139.9	66.9	119.4	95.0	—
1968	748.9	196.4	173.5	87.9	117.6	102.0	—
1969	767.2	241.4	200.2	95.2	165.0	105.0	—
1970	888.0	391.4	261.6	114.6	155.5	116.8	67.0
1971	1023.1	451.4	296.6	175.1	151.0	116.8	132.0
1972	1099.1	481.4	373.6	187.7	169.5	181.5	172.0
1973	1016.0	509.8	400.0	197.3	176.0	205.0	—
1975	1197.3	509.8	400.0	197.3	176.0	205.0	209.0
1977	1275.4	491.3	395.5	182.0	165.0	222.0	235.5
1978	1368.1	558.0	440.5	183.5	167.5	222.0	264.5
1979	1479.7	602.2	483.5	195.0	116.5	239.0	312.5

表 1—3 世界各国乙烯的产量 (万 吨 / 年)

年 国 别	1955	1960	1965	1970	1971	1972	1973	1974	1980
美	138.0	260.0	435.0	814.6	830.0	934.4	1013.0	1067.0	1810
日	—	7.8	77.6	302.8	353.6	377.5	418.0	418.0	700
西 德	10.0	22.8	69.4	204.0	—	218.0	276.0	311.0	433.8
英	13.6	25.0	52.9	98.1	104.0	121.1	125.0	128.0	226.0
法	3.3	8.2	23.1	93.4	101.6	121.5	166.0	174.0	353.0
意	11.0	17.0	35.0	116.0	—	121.0	138.0	138.0	232.3

① 1957 年产量

由于石油化学工业生产技术不断取得新的突破,因此石油化学产品比传统的化工产品的经济效益显著,具有竞争的优势,特别是三大合成材料的发展,使石油化学产品已成人们现代生活的基础,这样石油化学工业在国民经济中的地位,日益重要。

1973 年出现了“石油危机”和石油价格急剧涨价以来,使丰富而廉价的石油和天然气紧张,原料遇到困难,是石油化学工业面临的重大问题。开发新能源和新资源,要有新科学技术作基础,要花费较长的时间。因此,本世纪内,在新的能源尚未得到广泛的应用之前,石油和天然气仍将是化学工业的主要来源,石油化学工业无疑仍是现代化学工业的基础。

我国对石油的利用可以追溯到公元前1世纪,是一个拥有第一口石油井的国家,这口井是在16世纪初钻探的,比北美和欧洲要早300多年。天然气的开发和利用也有着悠久的历史。远在2200年前,秦孝文王曾经派李冰到四川广都(现在双流一带)开凿盐井时,就开发了天然气,而且,那时当地的人民已利用天然气煮盐了。但由于长期的封建主义制度和反动政权统治,我国在国民党统治时期石油生产的积累总量不足300万吨,长期依靠进口来满足我国对石油和石油产品的需要。外国资本主义为了对我国经济的侵略,还以所谓的“中国贫油的谬论迷惑和欺骗中国人民,我国丰富的石油和天然气资源没有得到开采和利用,致使我国的石油炼制工业和石油化学工业处于十分落后的状态。

我国的石油和天然气资源的储量无疑是极其丰富的。由于党和人民政府对开发石油资源给予极大重视,除延长、玉门、克拉玛依等老的油田外,现已相继建成了大庆、胜利、大港、南阳、荆门、任丘、中原等油田,现已探明东海和黄海的大陆架的石油蕴藏量像波斯湾一样丰富。我国已探明的石油储量居世界第八位,天然气储量居世界第十六位。因此,我国的石油炼制工业和石油化学工业获得了迅猛地发展。1963年我国石油基本上自给自足,依靠“洋油”的时代已一去不复返了。1964年,开始出口一部分石油,现在我国的石油炼制工业已建成规模宏大而具有现代生产技术水平的炼油基地如:大连、锦州、大庆、天津、上海、南京、胜利、北京、兰州、玉门、克拉玛依、独山子等等。

我国的石油化学工业发展较迟。50年代才开始建立一些中间试验装置。60年代中、后期,在上海、兰州等地,建立了一些中小型装置。70年代以来,分别在上海、北京、辽阳、天津、吉林等,建设和引进了一批大型石油化工装置,使我国石油化学工业提高到一个新水平。80年代,我国又建设和引进一批大型石油化工装置,争取在尽短的时间内,使我国石油化学工业进入世界行列。

近一、二十年来,整个石油工业(指石油炼制工业和石油化学工业,下同)的总趋势是:石油炼制工业和石油化学工业在技术和经济上不断趋向联合,这种联合,使石油化学工业在原料的选择、产品平衡,综合利用和供、产、销等方面,都带来较大灵活性,使石油炼制工业和石油化学工业都能在最佳的技术、经济条件下进行生产。因此,现代化的石油炼厂一般可分为以下三种类型。

1. 燃料型炼厂,这类炼厂主要目的是生产各种燃料油、润滑油,沥青和石油焦等产品。这类厂一般不为石油化学工业提供属料。

2. 燃料化工型(或化工燃料型)炼厂。这是生产燃料油(和润滑油)和石油化学工业原料的综合性炼厂。在这种炼厂中,一般用直馏轻油作石油化学工业原料,此外还从重馏分油深度加工的炼厂气中,回收和利用一部分化工原料。在目前情况下,这种炼厂在经济上比较合理,在各国这种炼厂数目日益增多。

3. 化工型炼厂。这是专为石油化学工业提供原料的炼厂,这种炼厂使石油化学工业在产、供、销等方面具有很大的独立性。它除常规的石油炼制工艺外,还可以提供石油化学工业的需要,设计新的石油炼制方案。当前,化工型炼厂的关键,在于如何使重质油变轻,以利于提供更多石油化学工业原料。

整个石油工业的发展趋势,还集中表现在以下几个方面:

1. 原料重质化和多样化。
石油炼制工业为了满足更大量燃料的要求,不断使原料重质化和多样化。如催化过程

一般以直馏、减压柴油(330°C — 500°C)为原料,但常压渣油等重质馏分也可以作原料。

特别是自60年代后期,石油化学工业的发展速度大大超过石油炼制工业,在世界范围内石脑油供不应求;再加上,1973年出现的“石油危机”和油价不断上涨,迫使一些工业发达的国家不得不改变整个石油工业的原料结构,使其向着重质化和多样化方向发展。

目前,乙烯生产装置的原料除采用湿性天然气和炼厂气(美国)、石脑油(西欧、日本)外,还可采用常减压柴油和各种二次加工馏分油等;进一步研究采用原油甚至减压渣油作原料。

为适应原料多样化,近年来,在国内外建设的一些乙烯装置中,采用适应两种或两种以上的轻、重原料的灵活设计。

2. 装置规模大型化和最佳化。

目前,世界各国的石油工业装置趋向于大型化。60年代初,乙烯装置最大规模为年产量5万吨,到六十年代末,达55万吨,1978—1985年世界新建成或计划建设的21套30万吨以上规模的装置(包括我国四套)中,有11套在40万吨以上,其中三套为68万吨。催化重整装置的规模年产量也从10—15万吨扩大到目前100—250万吨。炼油厂的年处理能力达1000万吨或更高。

由于石油工业生产装置大型化,联合化使单位产品的建设投资、生产成本和能量消耗,副产品回收和利用更合理,三废治理更集中。总之,装置大型化在技术上、经济上更合理。但是装置大型化后,在管理、安全、生产的连续性和可靠性等方面也存在一些问题。从发展趋势看,今后的目标并非任意扩大规模,而是寻求规模最佳化。一般认为,乙烯装置最佳规模为40~50万吨。

3. 改进工艺,降低能耗。

随着能源紧张和油价不断上涨,近年来,各国十分重视节能问题。在建设新装置时,首先制订能量流程,在节能基础上,进一步考虑工艺流程。特别是,生产装置联合过程,和流化技术在各种催化过程中的广泛应用,就更合理地利用资源,更有效地利用热能,节省电能,同时也降低了催化剂,管道和其他方面设备和消耗。

4. 扩大副产品回收,充分利用资源。

60年代初,在乙烯装置产品中,主要利用乙烯和丙烯,在 C_4 、 C_5 馏分中,除回收利用丁二烯外,其他组分利用率甚低。随着石油工业原料重质化,副产品的组分和数量大大增加,为降低成本,充分利用资源,70年代以来,各国都重视了 C_4 以上馏分的回收利用。

5. 消除污染,发展无公害工艺。

由于整个石油工业的迅速发展,使三废对环境的污染,人畜的毒害和生态的影响,越来越大,以致影响到石油工业本身的进一步发展。因此,消除污染,发展无公害工艺,已成为整个石油工业工艺中的重要课题。

6. 电子计算机的应用迅速增加。

随着化学工程理论的发展,电子计算机可使模型实验高倍放大至工业规模,使许多新流程,新过程的发展周期大为缩短,借助于某些原料油的特性数据,通过电子计算机可以预测裂解产物的分布,为工业设计提供可靠的依据。

电子计算机可以使操作最佳化,同时可提高装置运转的安全性和可靠性,提高生产效率(3~5%)。总之,近年来,电子计算机在整个石油工业装置的设计和控制生产上,得到了