

石油化学基础知识

马关 编

石油化学工业出版社

713
4.02

石油化学基础知识

马大谋 编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书着重介绍石油及石油产品的化学组成与油品性质之关系；并简要地介绍了各种石油加工工艺的化学反应原理；对石油炼制有关的催化剂和添加剂也作了一般的叙述。本书对石油化工方面亦作了简单的介绍。

石 油 化 学 基 础 知 识

马 大 谋 编

(根据原燃料化学工业出版社纸型重印)

*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 5

字数 108 千字 印数 1—15,050

1975年8月新1版 1975年8月第1次印刷

书号15063·油55 定价0.36元

前 言

在毛主席亲自制定的“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”总路线的指引下，在团结胜利的党的第十次全国代表大会鼓舞下，我国石油工业战线广大工人、干部和技术人员，意气风发，斗志昂扬，深入开展“工业学大庆”的群众运动，使我国石油工业有了很大发展。

伟大领袖毛主席教导我们：“我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。”为了迅速发展石油工业，我国石油战线广大职工，在党的领导下，认真攻读马列著作和毛主席著作，狠批刘少奇、林彪一类骗子散布的“技术挂帅”、“技术无用论”，掀起了一个为革命学好技术的新高潮。

为了适应广大工人、干部学习炼油技术的需要，编写了这本小册子，主要介绍石油的化学组成和油品性质的关系，以及石油加工过程的化学反应原理等基础知识。

由于编者水平低，编写的时间又比较仓促，错误在所难免，请同志们批评指正。

目 录

前 言

第一章	石油及石油产品的组成和性质	1
第一节	石油是怎样生成的.....	1
第二节	石油的主要成分是有机的化合物.....	2
第三节	石油烃类.....	3
第四节	石油的非烃类有机组分.....	18
第五节	石油、石油产品的物理性质和化学组成间的 关系.....	21
第六节	石油的“家族”——天然气和油田伴生气.....	28
第七节	石油的加工和产品.....	30
第二章	液体燃料化学	34
第一节	液体燃料的分类.....	34
第二节	汽油发动机的工作原理和爆击现象.....	35
第三节	汽油的化学组成对抗爆性的影响.....	39
第四节	四乙铅抗爆剂.....	43
第五节	评定汽油质量的其它指标.....	46
第六节	喷气式发动机燃料.....	49
第七节	灯油.....	51
第八节	柴油.....	52
第三章	石油的裂化	57
第一节	什么是裂化.....	57
第二节	热裂化.....	59
第三节	焦化和减粘裂化.....	68
第四节	催化反应和催化剂.....	69

第五节	催化裂化	75
第六节	催化重整	80
第七节	加氢裂化	85
第八节	烷基化	87
第四章	润滑油化学	88
第一节	摩擦和润滑	88
第二节	润滑油、脂的分类和主要质量指标	88
第三节	润滑油的性质和化学组成间的关系	90
第四节	润滑油添加剂	98
第五章	石油产品的精制化学	103
第一节	燃料油品的精制	103
第二节	润滑油精制化学	110
第三节	脱蜡的原理与蜡的性质	117
第六章	石油化学工业与石油综合利用	121
第一节	发展石油化学工业与石油综合利用的 重要意义	121
第二节	石油化工的主要原料	122
第三节	乙烯的制取和利用	124
第四节	丙烯的制取和利用	127
第五节	丁烯的制取和利用	130
第六节	石油芳香烃的制取和利用	133
第七节	乙炔的制取和利用	135
第八节	合成气的制取和利用	138
第七章	石油化工产品	140
第一节	高分子有机化合物	140
第二节	塑料	142
第三节	合成橡胶	147
第四节	合成纤维	150
第五节	其它石油化工产品	152

第一章 石油及石油产品的组成和性质

第一节 石油是怎样生成的

远在两千年以前，我国古代劳动人民就发现并应用了石油和天然气，把前者叫做“石漆”、“石脂”、“雄黄油”、“石油”，把后者叫做“火井”。我国著名的玉门油田、陕北油田和四川天然气，在汉代和晋代的地理书中已有了记载。

人类发现和应用石油虽然已经是很早以前的事了，但对于石油生成的原因，至今还不十分清楚。

石油的成因是很复杂的，其说不一。大多数人认为：石油是古代动植物死了以后，随着水流和泥沙一块沉积在海边或湖泊，经过漫长的岁月，被泥沙遮盖，逐渐形成有机淤泥，在没有空气的条件下，由于地下深处的高压、高温，加上某些无氧细菌的作用，把有机物中硫、氧、氮、磷等成分分离出来，使碳、氢成分高度集中，而且海水中的铅、镍、铁、铜等成分起着促进化学变化的催化作用，这样就使得化学变化能充分进行，有机物在地下经过长时间的变化，逐渐形成石油和天然气。

除了上述说法外，著名的俄国科学家门捷列夫，曾提出过无机物生成石油的学说。他认为水流入地壳后，过热水蒸汽同金属碳化物作用，会形成碳氢化合物，冷凝后的碳氢化合物就是石油。也有人提出石油是双重起源的，即生物成

因和非生物成因。此外，还有石油生成的宇宙说和火山说，但是，都因为存在一定的问题，没有被大多数人所承认。

如果知道了石油生成的真正原因，将有助于我们发现石油矿藏。

除了天然生成的石油以外，利用油母页岩和煤经过适当加工，也可以得到类似石油的产物，叫做人造石油。

油母页岩是一种约含有 40% 有机油母和 60% 无机物的岩石。把油母页岩隔绝空气加热，即干馏时，可得到页岩油。

煤或者以煤为原料所合成的水煤气，在催化剂作用下，经高压加氢生产石油的方法，虽然早在一八六八年已被发现，但是，以煤炼油的大规模生产则是一九一三年第一次世界大战，由于军事上的急需才兴起的。

目前，由于人造石油成本高、质量差，所以比天然石油的产量少得多，我国仅有少数工厂生产页岩油。

第二节 石油的主要成分是有机化合物

石油的组成很复杂，但是，其中主要化合物则是由碳、氢两种元素构成的；碳、氢两种元素约占石油总重量 95~99%。此外，石油中还含有少量硫、氧、氮以及微量的磷、钒、钾、镍、硅、钙、铁、镁、钠等元素。

为了进一步了解石油的化学组成，让我们先从石油的主要成分——碳元素说起。

碳元素是目前已经发现的 103 种元素中最引人注意的一种。这是因为由碳元素所形成的化合物多到一百万种以上，而其它一百多种元素形成的化合物只不过五万种左右。

习惯上把含碳的化合物叫做有机化合物，或叫有机物，而把不含碳的化合物叫做无机物。当然，有机物和无机物的区别不仅是因为分子中有无碳原子，而且也由于它们性质之间，有着明显的差别。大多数有机物具有下述特性：对热不稳定，易燃烧；固体有机物熔点较低，难溶于水，而溶于有机溶剂；化学反应速度较慢，常有副反应发生。

但是应该知道，有机物和无机物之间既有区别，又有联系；其性质的不同，只是相对的，而不是绝对的。

石油中的主要化合物是碳氢两元素构成的，所以说，石油的主要成分是有机物。因此，石油的一切性质基本上是所含各种有机物性质的综合表现。

除有机物外，所有的石油中都发现有无机物的存在。石油中的磷、钒、钠等微量元素，多是以无机物的形式存在于油品里，但其含量极少（由于石油性质不同，灰分含量可从万分之几到十万分之几），虽然无机物含量远比有机物少，但会影响某些油品的质量，尤其是钒、砷等微量元素，在油品加工过程中常常使催化剂中毒，破坏了催化剂的催化作用。

第三节 石油烃类

一、关于烃类的一些基本概念

碳和氢两种元素组成的化合物叫做烃（音听ting）。烃是有机化合物中最基本的一类，也是石油的主要成分。

碳和氢两种元素化合时，由于碳原子的化合价是4，氢原子的化合价是1，所以每个碳原子通常可以和四个氢原子化合。以最简单的烃甲烷（音完wán）为例，每个分子中碳

和氢两种原子相互关系如图 1 所示，也可以用下列的分子结构式表示：

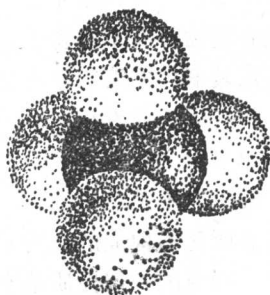
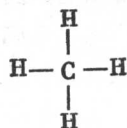


图 1 甲烷分子示意图

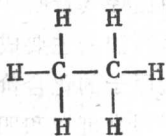


甲烷分子结构式

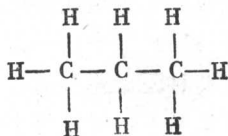
上式中，连接碳原子和氢原子的每一条短线，表示 1 价，或叫单键。这种式子既能表示分子中元素的种类、原子的数目，又能表示出各原子间结构的关系，因此叫分子结构式。

按照分子结构的不同，烃类可分为：烷烃、环烷烃、烯（音希 xī）烃、炔（音缺 quē）烃、芳香烃等类。烷烃和环烷烃又叫饱和烃，烯烃和炔烃叫不饱和烃。

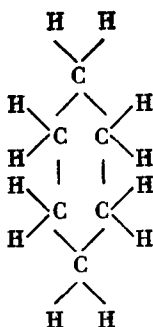
所谓饱和烃，即分子结构式中，碳原子间只用一个化合价或单键相连接，其余的化合价都连接上了氢原子了。例如：



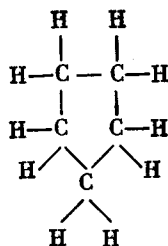
乙烷



丙烷

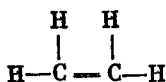


环己烷

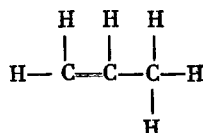


环戊烷

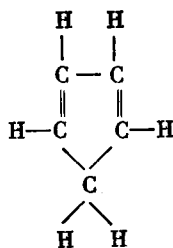
在不饱和烃的分子结构式中，碳原子间用两个或三个化合价（又叫双键和三键）互相连接；和相同的碳原子数的饱和烃相比，显然分子中氢原子要少了。例如：



乙烯



丙烯

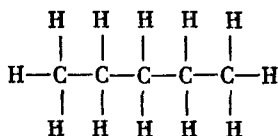


环戊二烯

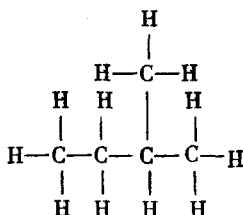


乙炔

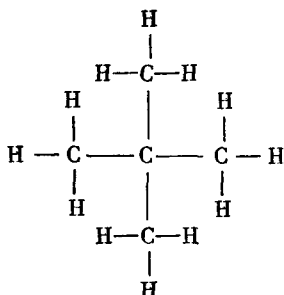
在各种烃类化合物中，分子中含碳原子较少的甲烷、乙烷、乙炔等，只有一种分子结构式，而分子中含四个碳原子以上的烃类，虽然具有同一分子式，但是，由于分子结构的不同，会有多种性质不同的化合物。这些具有相同分子组成，而有不同分子结构和性质的物质叫同分异构体。例如：同一分子式的戊烷（ C_5H_{12} ）就有三种不同结构式的同分异构体。



戊烷



2-甲基丁烷



2,2-二甲基丙烷

随着碳原子数目的增加，同分异构体的数目也迅速增加。例如：分子中含四个碳的烷烃有两个同分异构体，而十个碳的烷烃就有七十五个同分异构体。

由于同分异构现象在有机化合物中普遍存在着，因此，有机化合物的种类十分繁杂。在石油中的烷烃、环烷烃和芳香烃就有数百种。从我国大庆原油所得的汽油中曾分出过十二个主要的单体烃。据报道，在美国中田石油的汽油、煤油馏分中曾分离出四十九个烷烃、三十九个环烷烃和三十七个芳香烃。要知道汽油中的烃类还是比较简单的，对于重馏分来说，那就复杂得多了。

二、烷 烃

烷烃包括一系列性质相近的化合物，随着烷烃分子中所含碳原子的数目增加，它们的性质呈规律性的变化。相邻的烷烃分子在组成上仅相差一个 $-\text{CH}_2-$ 原子团，因此，这一类烃的分子通式可以用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n=1, 2, 3, \dots$)来表示。烷烃中分子量最小的是甲烷，又叫沼气，其次是乙烷，再次是丙烷、丁烷等等。

烷烃分子中碳原子和氢原子的结构见表1所示。

表 1 几种烷烃分子式与分子结构式

名 称	分 子 式	结 构 式	简 化 结 构 式
甲 烷	CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	
乙 烷	C_2H_6	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH_3-CH_3

续表

名 称	分 子 式	结 构 式	简 化 结 构 式
正丁烷	C_4H_{10}	$ \begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ & & & \\ H-C & -C & -C & -C-H \\ & & & \\ H & H & H & H \end{array} $	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
异丁烷	C_4H_{10}	$ \begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & & & & \\ H & -C & - & C & -H \\ & & & & \\ & H & & H & \\ & & H & -C & -H \\ & & & & \\ & & & H & \end{array} $	$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $
正戊烷	C_5H_{12}	$ \begin{array}{ccccc} H & H & H & H & H \\ & & & & \\ H-C & -C & -C & -C & -C-H \\ & & & & \\ H & H & H & H & H \end{array} $	$ \begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH_2- \\ CH_2-CH_3 \end{array} $
异戊烷	C_5H_{12}	$ \begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & & & \\ & & H-C-H & & \\ & H & & H & \\ H & -C & - & C & -C-H \\ & & & & \\ & H & & H & \\ & & H & -C & -H \\ & & & & \\ & & & H & \end{array} $	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $

从烷烃的分子结构式可以看出，其中碳原子互相连接得好像一条链子。如果分子结构式中没有支链，习惯上叫正构烃，把带有支链的叫异构烃。对于正构烷烃，凡分子中碳原子数在十个以下的，用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表明，碳原子数在十个以上的，则用数字来表示。对于异构烷烃的命名可按下列规定：

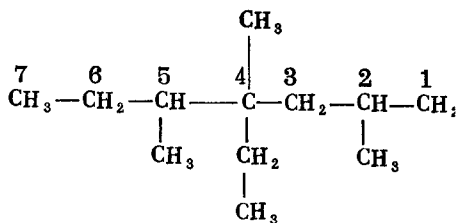
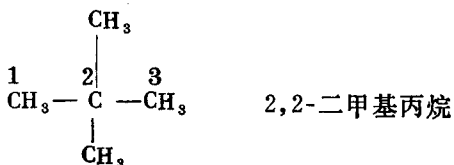
1. 以最长的碳链为主链, 根据它所含碳原子数称某烷, 支链按其碳原子数称为某基 (烷烃分子去掉一个氢原子的下余部分称为烷基, 如 CH_3 —叫甲基, C_2H_5 —叫乙基, 通常用“R—”表示, 也就是说支链可以看作取代氢原子的烷基)。

2. 主链上碳原子数, 从靠近支链一端开始, 依次排号 1, 2, 3, 4, ……。支链的位置由它所在的主链上碳原子的号数来表明。

3. 把支链的名称写在烷烃名称前面, 并在支链名称前面注明它所在的位置。

4. 如含有多个支链时, 把简单的写在前面, 复杂的写在后面。当含有相同的支链时, 用汉数字 (一、二、三、四……) 写在支链前面, 当数目为一时, 一字可以省略。支链的位数和名称相连处加短横线。

例如:



2,4,5-三甲基-4-乙基庚烷

烷烃的同系物, 在常温、常压下, 分子中含有一个碳原子到四个碳原子的是气体, 含有五个碳原子到十五个碳原子的

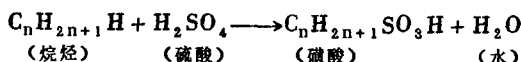
是液体，含有十六个碳原子到四十个碳原子的是石蜡状的固体。烷烃的沸点，随着分子量的增加而增加。比重均小于1，且随分子量增加而加大。烷烃难溶于水，易溶于有机溶剂。一般说来，碳原子数相同时，异构烷烃沸点比正构烷烃低，支链越多则沸点越低。几种烷烃的一些物理性质见表2。

表2 几种烷烃的物理性质

名 称	分 子 式	熔 点 °C	沸 点 °C	比 重 (液 态)
甲 烷	CH ₄	-182.5	-161.4	0.4240
乙 烷	C ₂ H ₆	-182.7	-88.6	0.5462
丙 烷	C ₃ H ₈	-187.1	-42.2	0.5824
丁 烷	C ₄ H ₁₀	-138.3	-0.5	0.5788
戊 烷	C ₅ H ₁₂	-129.7	36.1	0.6263
己 烷	C ₆ H ₁₄	-95.3	68.7	0.6594

烷烃化学性质很不活泼，但在某些条件下也能发生反应，主要是分子中氢原子被其它原子所取代。

较大分子的烷烃与发烟硫酸作用生成磺酸：



将烷烃加热到400℃以上，则分子发生裂解。

和所有烃类一样，烷烃在空气中燃烧后生成二氧化碳和水。

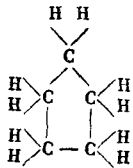
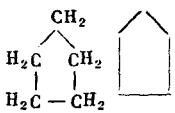
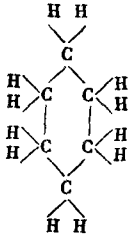
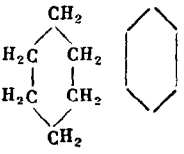
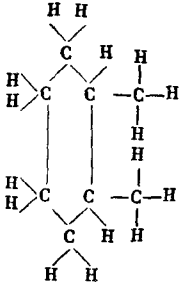
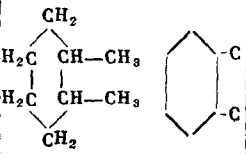
石油中的烷烃主要存在于低沸点馏分中，随馏分沸点增高而减少。汽油中含有分子为四个碳原子到十二个碳原子的烷烃，分子里含有十六个碳原子的烷烃多从煤油馏分开始。

三、环 烷 烃

环烷烃的单环分子通式是C_nH_{2n}，分子中碳原子相互连

结成环状结构。命名法和烷烃相似，选择碳环为主体，环上取代基的位置可用环上碳原子的位次表示，碳原子编号时，应使取代基采用最小数字为原则。如表 3 所示。

表 3 环烷烃的分子结构式

结 构 式	简化结构式	名 称	
		正 式	习 惯
		环戊烷	五员环
		环己烷	六员环
		1,2-二甲基 环己烷	二甲基六员环