

[苏] И.П.切 尔 尼 等 著

SHIYOU HUAXUE HECHENG
YUANLIAO DE SHENGCHAN

石油化学合成 原料的生产



轻加工出版社

石油化学合成原料的生产

[苏] И. П. 切尔尼等著

朱百善 程哲生 寇克勤译

烃加工出版社

内 容 简 介

该书全面、系统、深入地叙述了苏联和其他国家的石油化学合成原料的来源和生产工艺。并从能耗、质量角度对各经济指标做了对比和评价，对其发展趋势也做了充分的讨论。书中采用了大量的数据进行论述，问题分析透彻，结论明确。因此本书的内容具有相当的现实意义，在一定程度上反映了目前苏联等国家石油化学合成原料的生产水平，故有较高的参考价值。

本书适用于从事石油化工生产、设计和科研的工程技术人员阅读，也可供高等院校师生参考。

И.Р.ЧЕРНЫЙ ПРОИЗВОДСТВО СЫРЬЯ ДЛЯ НЕФТЕ ХИМИЧЕСКИХ СИНТЕЗОВ

Издательство «Химия» 1983

*

石油化学合成原料的生产

[苏] И. Р. 切尔尼等著

朱百善 程哲生 寇克勤译

*

烃加工出版社出版

沙河建华印刷厂排版

沙河建华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 12 1/4印张 271千字印1—2,000

1985年11月北京第1版 1985年11月北京第1次印刷

书号：15391·7 定价：2.90元

译 者 的 话

中国石油化工总公司的成立，标志着我国石油化学工业进入了一个新的发展时期。在这一时刻，我们特选此书翻译出版，目的是向我国石油化学工业广大干部、科技人员和工人提供国外石油化工原料制备和加工的技术发展信息，以便从中汲取能够为我所用的技术和经验。

本书由苏联化学出版社于1983年出版，作者是И.Р. 切尔尼、Б.Ф. 克列斯拉夫斯基和Ю.И. 切尔尼。书中在分析苏联和其它国家经验的基础上，总结了石油化工原料生产的主要发展方向，系统地介绍了原料平衡和燃料-能源平衡的结构变化以及石化原料生产的技术和经济指标，讨论了提高烯烃、二烯烃、炔烃、芳烃、环己烷和石蜡生产效益的基本方向。由于受到编写时条件的影响，书中对一些产品产量的预测数据普遍偏高。尽管如此，本书仍然不失为较有参考价值的好书。

本书的引言和第一、二章由朱百善翻译，程哲生校对；第三至八章由程哲生翻译，第九至十一章由寇克勤翻译，由朱百善一并校对。

由于译校比较仓促，缺点在所难免，望读者批评指正。

译 者

1984年10月

目 录

引言	(1)
第一节 石油化学原料消费前景	(1)
第二节 石油化学合成当前发展趋势和烃类原料利用效率的提高	(7)
第三节 燃料-能源危机及其对石油化学工业发展的影响	(14)
第一章 低级烯烃的生产	(18)
第一节 苏联和国外低级烯烃的生产和利用及其对组成的要求	(18)
第二节 气态和液态原料裂解法生产低级烯烃	(23)
第三节 裂解气中单体烯烃的分离	(63)
第四节 乙烯的储存及其长途运输	(100)
第五节 乙烯装置建设的主要趋势	(102)
第六节 低级烯烃生产的能耗	(107)
第七节 液态裂解产物的加工	(110)
第八节 从各种原料生产低级烯烃的比较	(122)
第二章 高级烯烃的生产	(134)
第一节 高级烯烃的主要利用方向	(134)
第二节 高级烯烃的主要生产方法	(135)
第三章 合成橡胶单体	(167)
第一节 丁二烯和异戊二烯生产和利用的主要方向	(167)
第二节 丁二烯的主要生产方法	(172)
第三节 异戊二烯的主要生产方法	(184)
第四节 异戊二烯的主要分离方法	(189)
第五节 由裂解产物C ₅ 馏分分离异戊二烯	(190)
第四章 乙炔的生产	(201)

第一节	乙炔生产和利用的主要方向	(201)
第二节	对乙炔的要求	(202)
第三节	乙炔的现代生产方法	(202)
第四节	高浓乙炔的分离	(216)
第五节	各种方法所得乙炔的利用前景	(218)
第五章	芳烃的生产	(222)
第一节	芳烃的生产和利用	(222)
第二节	对芳烃质量的要求	(225)
第三节	由石油原料制取芳烃的主要方法	(226)
第四节	芳烃分离的主要方法	(250)
第五节	用各种方法生产芳烃的相对评价	(263)
第六章	环己烷和某些氢化芳烃的生产	(268)
第一节	环己烷利用的主要途径	(268)
第二节	环己烷的主要制取方法	(268)
第三节	萘与环十二碳三烯的加氢	(274)
第七章	烷烃的生产	(277)
第一节	烷烃利用的主要途径及其质量要求	(277)
第二节	$C_1 \sim C_5$ 轻质烷烃的分离	(278)
第三节	$C_4 \sim C_5$ 异构烷烃的制取	(279)
第四节	液体和固体石蜡的主要利用方向	(283)
第八章	从烃类原料生产合成气和氢气的新方法	(289)
第一节	合成气和氢气的主要利用方向和质量要求	(289)
第二节	合成气和氢气的主要生产方法	(290)
第九章	采油工业	(312)
第一节	苏联石油开采的前景	(312)
第二节	原油的矿场预处理	(315)
第十章	天然气工业	(320)
第一节	苏联天然气和凝析油生产前景	(320)
第二节	天然气预处理的主要方法	(322)
第十一章	炼油和石油化学工业	(341)

第一节	苏联炼油和石油化学工业的发展前景	(341)
第二节	部分或全部生产石油化工产品的炼油厂流程 ...	(348)
第三节	炼油厂中裂解原料优化结构的选择	(351)
参考文献		(375)

引 言

第一节 石油化学原料消费前景

先介绍石油化学原料消费部门的主要发展趋势^[1]。

苏联第十一个五年计划的重点是进一步发展关键性的化学部门，包括矿物肥料工业，以及塑料、合成树脂和化学纤维的生产。

在石油化学部门中，合成橡胶、表面活性剂和制取蛋白-维生素浓缩物所用原料的生产将获得巨大的发展。

1982年5月苏共中央全会通过的粮食纲领，强调了通过扩大矿物肥料、植物保护剂、饲料化学添加剂以及饲料保鲜剂的生产来实现农业化学化的重要作用。苏共中央和部长会议1981年6月30日作出的《关于加强原料、燃料-能源及其它物质资源的节约和合理利用工作》的决定，对上述部门的进一步发展具有重大的影响。

第十一、十二个五年计划期间，主要化学部门面临的最重要科学技术课题如下^[2]：

(1) 农业的综合化学化，包括：①大幅度扩大生产肥料、植物保护化学药剂、饲料添加剂和饲料保鲜剂；②提高肥料中有效物质的含量。

(2) 在国民经济中更广泛地应用塑料，以减少金属消费量。

(3) 通过①提高所用催化剂的活性和选择性，来提高

反应速度和产品收率；②增加机组和设备的单台生产能力；③减少原料和能源的消耗；④减少工艺过程的工序数，以进一步改进工艺过程。

1. 塑料生产

塑料在国民经济各个部门都获得了广泛的应用。塑料的应用有助于各种制品的成本下降、质量提高和重量减轻。塑料应用的良好效果为塑料取代金属、玻璃、木材和其它材料创造了条件。塑料作为结构材料已经得到广泛应用，它在一系列性能方面优于金属。目前全世界的塑料产量已经接近于金属产量。可以预期，在最近的将来，塑料产量将超过金属产量。

就塑料产量而言，美国、德意志联邦共和国和日本是领先的资本主义国家。塑料的主要品种是热塑性塑料。美国的热塑性塑料产量约占塑料总产量的85%，今后将维持在这一水平上^[3]。

1966~1980年的十五年间，苏联的合成树脂和塑料产量增加了3倍^[4]。在第十一个五年计划期间，苏联合成树脂和塑料生产将有更大的发展，其中聚乙烯和聚苯乙烯的产量将大大增加。

2. 合成橡胶生产

苏联是世界上第一个组织合成橡胶生产的国家。早在1931年，列宁格勒试验工厂（即现在的全苏合成橡胶科学研究所）按照列别捷夫的方法生产出第一批丁钠橡胶。1932年雅罗斯拉夫和沃龙涅日合成橡胶厂投入了生产。

在第二次世界大战之前，资本主义国家没有工业规模的合成橡胶生产，只使用天然橡胶。现在，合成橡胶工业是石油化学工业中产量大、发展快的部门之一。天然橡胶在橡胶

总消费量中所占份额持续下降。

1980年全世界合成橡胶总产量相当于天然橡胶产量的2.2倍。

下列数据可以说明合成橡胶和乳胶的产量(万吨/年)变化^[6.7]：

国 别	1970年	1975年	1980年
美 国	223.23	198.95	229.04
加 拿 大	20.54	17.33	27.27
英 国	31.56	26.08	22.89
法 国	31.59	35.04	52.76
西 德	30.19	31.59	41.07
意 大 利	15.50	20.00	25.50
日 本	69.75	78.87	161.18
资本主义国家合计	477.20	479.03	624.00
全世界合计	589.20	685.50	890.50

应当指出，目前资本主义国家合成橡胶的生产能力大大超过其产量。1980年底，资本主义国家合成橡胶厂的总能力估计为873.3万吨/年。

苏联是合成橡胶包括异戊二烯橡胶的主要生产国之一，异戊二烯橡胶的性能最接近于天然橡胶。

如果说最早的合成橡胶厂(苏联和资本主义国家都一样)生产的产品只能看作是天然橡胶代用品的话，那么，现在的合成橡胶已经成为各种橡胶制品的主要原料。目前正在生产许多不同类型、牌号和品种的合成橡胶；在许多领域内，合成橡胶已经完全取代了天然橡胶。用不同品种的合成橡胶或其与天然橡胶组成的复合橡胶得到广泛的应用。

美国和日本主要合成橡胶品种的产量如下(%)：

橡 胶 品 种	美 国	日 本
丁苯橡胶	58.0	44.5
丁二烯橡胶	15.1	} 55.5
异戊二烯橡胶	2.6	
其 它	24.3	
合 计	100.0	100.0

苏联现在生产世界上已知的各主要品种的通用合成橡胶和乳胶，可以完全满足国民经济一切部门的需求。苏联生产的合成橡胶和乳胶的品种和牌号超过 230 种。与发达的资本主义国家相比，苏联的合成橡胶生产结构更为先进。例如有规立构橡胶在合成橡胶总产量中所占比例，苏联为 51%，而美国仅为 18.5%，日本为 16.1%。到 1985 年，苏联的有规立构橡胶所占比例还会增加。1980~1985 年的 5 年内，合成橡胶总产量亦将有所增加^[8]。

合成橡胶的主要用户是轮胎工业（其消费量相当于合成橡胶总产量的 60% 左右）和橡胶制品工业。

合成橡胶工业大量使用的单体原料包括下列主要品种：丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、异丁烯、乙烯和丙烯。制备二烯烃所用的原料是裂解产物的 C_4 、 C_5 馏分，以及原油开采、稳定气及其气态凝析油和炼厂气分馏和加工所得的单体烷烃（异丁烷、正丁烷、异戊烷）。

资本主义国家的化学工业统计中，只将生产合成橡胶（聚合物）和乳胶本身的车间和生产部门归入合成橡胶工业；而生产单体原料的工厂、生产部门及装置则划入石油化学工业。苏联的合成橡胶工业既包括聚合物生产，又包括单体原料生产。作为合成橡胶原料的单体烃，有 70% 是由合成橡胶厂的气体分馏装置生产的。

但是，单体原料制备部分的总能耗和投资都大大超过聚合部分。这说明，正确选择合成橡胶单体的制备方法和工艺流程，以及合理解决合成橡胶生产在全国各经济区的布局问题，都具有重大意义。考虑到单体原料生产部门的能源需要量很大，计划把这些装置布置在苏联东部地区。托博尔斯克石油化学联合企业对石油化学工业的发展起着巨大的作用，这里将建设起世界上最大的以石油伴生气为基础的合成橡胶单体生产企业。

3. 合成纤维生产

近年来，在人造纤维产量减少20%的情况下，合成短纤维和长丝生产获得了优先的发展。合成短纤维和长丝总产量的分布(%)如下：

短纤维和长丝	1970年	1978年
聚酰胺	36.8	27.3
聚酯	33.3	43.4
聚丙烯腈	19.8	18.4
聚烯烃	8.2	9.8
其它	1.9	1.1
合 计	100.0	100.0

由此可见，纤维的主要品种是聚酯、聚酰胺和聚丙烯腈^[9]。

聚酰胺纤维中应当特别提到卡普纶和尼龙6-6。应当预期，将来会出现耐热型聚酰胺型纤维或石墨纤维。1966~1980年的15年间，合成短纤维和长丝的产量增加了6.4倍^[4]。

生产合成纤维的主要单体是乙烯、丙烯、丁二烯、苯酚、苯、甲苯和对二甲苯；其中主要是乙烯、丙烯、丁二烯、苯及对二甲苯。

4. 矿物肥料生产

矿物肥料生产是化学工业的主要部门之一，在烃类原料消费量方面占第一位。其基本发展方向仍然是制备合成氨及其衍生物；磷肥的生产规模也很大。含有若干元素的复合肥料得到广泛应用。近15年（1966~1980年）中，苏联的矿物肥料产量增加了2.3倍^[4]。在产量增加的同时，矿物肥料的生产结构也有所改进。

合成氨生产主要使用天然气，使用汽油馏分和重质石油残渣的数量较少。

5. 表面活性剂生产

国民经济应用表面活性剂所取得的巨大经济效益，决定了这一部门的高速发展。1975年，资本主义国家和发展中国家的表面活性剂产量约为600万吨^[10]。与绝对产量增加的同时，还扩大了比较先进的产品的生产，使表面活性剂的生产结构发生了变化。资本主义国家的表面活性剂生产结构（%）变化如下：

表 面 活 性 剂	1960年	1970年	1980年
阴离子型表面活性剂	78	62	40
非离子型表面活性剂	17	29	40
阳离子型和两性表面活性剂	5	9	20

从上述数据可以看出，非离子型、阳离子型和两性表面活性剂所占份额不断增加。

在阴离子型表面活性剂中，烷基苯磺酸盐占有很大份额，其余是烷基硫酸盐和烷基磺酸盐。直链烷基磺酸盐所占份额增加，因为它的生物化学降解程度高。烷基磺酸盐用 $C_{15} \sim C_{20}$ 正构烷烃经氯磺化或磺化氧化来制备，而烷基硫酸盐则由脂肪醇加工生产。阴离子表面活性剂用于生产肥

皂、复方洗涤剂、纺织助剂和乳化剂。

非离子型表面活性剂广泛用于石油开采、天然纤维和化学纤维加工、矿石浮选、乳化液制备，以及农药、聚合材料和国民经济其它重要产品的生产。非离子型表面活性剂中占有最大份额的是羟乙基化脂肪醇（约占45%），这类表面活性剂具有较好的生物化学降解性能，因而也得到了发展。

阳离子型表面活性剂（季铵碱和吡啶碱、磷碱和硫碱等）用作腐蚀抑制剂、稀有元素萃取剂，用于纺织、矿石浮选和其它领域。1966~1980的十五年间，苏联的表面活性剂产量增加了6.3倍^[1]。

在苏联，阴离子表面活性剂今后将在表面活性剂产量中占首要地位；占第二位的是非离子表面活性剂，其产量将增长较快。苯、固体或液体石蜡、 α -烯烃、苯酚、环氧乙烷等物质将是生产表面活性剂所大量使用的原料。

第二节 石油化学合成当前发展趋势和烃类 原料利用效率的提高

近几十年来，化学工业发展的特点是在利用天然气以及石油开采和加工过程所得烃类的基础上增加有机合成产品的产量。

化学工艺的灵活性使人们可以从不同种类的原料生产出相同的产品，然而，随着合成材料产量迅速上升，脂肪族烃的消费量逐渐增加，使有机合成原料消费结构发生了急剧的变化。

煤加工产物已经让位于石油开采和加工所得的烃类。这一转变在美国是五十年代开始的，西欧开始要晚一些，这一

转变使石油和天然气成为最重要的原料。1960~1975年间,石油和天然气在有机合成产品生产中所占份额美国由88%增到98%,西德和法国由50%增到90%,日本由55%增到90%^[3]。在此期间,煤炭在生产苯的原料平衡中所占份额,美国由32%减到7%,日本由85%降到13.3%。甲醇和其它产品的合成原料生产情况与上述相似。

石油化学合成所用的原料品种,在很大程度上取决于本国的燃料平衡结构。美国的汽油产量很大(汽油收率占原油的40%以上),石油化学工业主要以伴生气和石油加工所得轻质烃为基础。近年美国石油化学加工有更加广泛利用汽油的倾向。西欧和苏联的情况与美国完全不同,汽油收率只占原油的20%。在催化裂化等裂化能力所占比例不大的条件下,石油加工所得烃类气体,对于石油化学品生产来说,只能是较小的原料来源。因此,除了使用伴生气和液态烃类原料稳定气之外,利用原油和凝析油加工所得的汽油馏分和较重馏分就具有重大的意义了。在最近的将来,石油化学品生产原料的主要品种,将是原油蒸馏所得轻馏分和较重馏分,以及从伴生气分离出来的乙烷。

在轻质油收率高的深度加工炼油厂(主要位于苏联东部地区),所产气体的利用是令人感到兴趣的,因为这些气体可以作为烯烃和其它石油化学原料的补充来源。

苏联乙烯生产原料结构(%)可从下列数据看出^[11]。

原 料	1977年	1980年	1985年(预测)
乙 烷	6.5	5.8	6.8
液化气和干气	24.4	20.7	11.1
汽 油	62.0	67.2	82.1
煤油或其它重质原料	7.1	6.3	—

美国乙烯生产原料结构(%)如下^[12],

原 料	1977年	1980年	1985年 预 测	1990年 测
乙 烷	42	37	33	26
丙 烷	20	15	10	6
丁 烷	3	2	2	1
炼 厂 气	1	1	1	1
石 脑 油	19	24	27	25
瓦 斯 油				
常压瓦斯油	12	15	18	24
减压瓦斯油	3	6	9	17

根据预测, 到 1985 年西欧国家的乙烯有 63.6% 将由汽油生产, 31.8% 由 瓦 斯 油 生产, 还有 4.6% 由液化气和乙烷生产。

近年来, 苯生产原料结构(%)也发生了剧烈的变化^[3],

国 家	由石油生产的苯	由煤生产的苯
美国		
1960年	68	32
1970年	91	9
1985年(预测)	90	10
西欧		
1970年	80.4	19.6
1975年	88.7	11.3
1977年	92.5	7.5
日本		
1969年	14.8	85.2
1970年	76.0	24.0
1977年	86.7	13.3

1976年西欧为化工目的消耗了4000万吨汽油，相当于汽油总消费量的三分之一。为化工目的消耗的汽油总量中，70%用于裂解；20%用于芳烃生产；另10%用于其它目的，例如合成氨。1980年化学加工消费的汽油量大大增加了。

由于能源危机，目前各国都明显地出现把重质烃馏分甚至减压馏分油转向用于石油化学合成。例如，1977年由减压瓦斯油生产的乙烯占6%，到1985年将增到18~22%^[12]。

烃类直接氧化过程正在迅速发展，其目的是生产一系列重要产品，例如脂肪酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和其它酸类，仲醇类，酸酐类，烯烃氧化物，醛类和酮类等。用固体燃料生产合成氨的复杂而工序繁多的工艺过程，已被比较简单、效率更高的以天然气为基础的工艺过程所取代。

在石油化学原料利用方面，新的科研方向如下：

新原料品种的应用；

保证综合加工，以大幅度提高生产的经济效果；

从更廉价易得的原料品种出发生产各种单体和中间产品；

探索用另一些原料品种代替一些原料品种的可能性（例如在一系列生产中用甲苯代替苯，用乙烯代替乙炔来合成乙醛和氯乙烯，用邻二甲苯代替萘来生产苯二甲酸酐等）；

在使用同一种原料的情况下努力提高过程的效率（例如从气相氧化向液相氧化过渡，用氧代替空气）。

除了廉价原料品种利用的开发之外，可以预期会引进新的烃类，相应出现新的产品。例如现正开发丙二烯的聚合和共聚技术，以及以间戊二烯为基础的合成技术等。对环戊二烯选择性加氢制备环戊烯作为合成橡胶新品种的单体原料的几种工艺曾进行过研究。在钨催化剂上进行乙烯氧化，除了得