

石油化学工业手册

上册

总論 · 烃类資源 · 烃类的裂化与轉化

安東新午 雨宮登三 川瀨義和 編纂

張樹德

1970. 9. 4.

化学工业出版社

北京)

-62

3

本书系日本石油化学工业各部门的专业技术人员安東新午等61人分别执笔写成，翻譯时，对原文中不切合需要的內容做了某些删节。

这是一本綜合性的小型手册，大別可分三个部分：第一部分第I至Ⅲ篇介紹烴类资源与获得最基本有机原料（炔烴、单烯烴、二烯烴、芳烴、合成气）的各种方法；第二部分（第Ⅳ篇）介紹由上述烴类加工生产第二性有机原料（即上述烴类的衍生物，如合成材料用单体、醇类、醛类、酸类、酮类等）；第三部分（包括第Ⅴ篇及全书索引）介紹石油化学合成的最終产品，其中包括合成树脂、合成纖維、合成橡胶、合成洗涤剂及表面活性剂、化学肥料、溶剂、有机农药、医用药品、石油添加剂、炸药、糊剂。书中除闡述理論、制法、流程、設備外，还有一些技术經濟資料（但原作所搜集的技术經濟資料不全，反映日美两国的情况較多，請讀者使用时注意）。

中譯本平装按上述三个部分分三册出版。可供从事本专业的生产、教学、科研的有关工作者查閱。

本书是文化大革命前印就，一直未发，近来为供从事石油化工的同志們参考，改为内部发行，与讀者見面，但已經印裝成书，內容未作改动，請讀者批判的閱讀。

安東新午 雨宮登三 川瀬義和 編纂

石油化学工業ハンドブック

朝倉書店

*

石油化学工業手册

上 册

（只限国内发行）

* * *

化学工业出版社出版（北京安定門外和平里七区八号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第120号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店内部发行

开本：850×1168毫米 ^{1/32}	1966年5月北京第1版
印张：10 ^{5/16} 插頁：1	1966年5月北京第1版第1次印刷
字数：382,000	印数：1—3,250
定价：1.10元	书号：15063·1035

主席語錄

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，~~适用的和不适用的~~，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，~~学那些和我国情况相适合的~~东西，即吸取对我们有益的經驗，我們需要的是这样一种态度。

毛主席語錄 264 頁

一切外国东西，~~都要~~我們对于食物一样，必須經過自己的口腔咀嚼和胃腸运动，送进唾液胃液~~消化~~，把它~~分解~~为精华和糟粕两部分，然后排洩其糟粕，~~吸取其精华~~，才能对我们的身体有益。决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

《新民主主义论》毛泽东选集第二卷

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

转引自1966年10月29日《人民日报》

上册 目 录

第 I 篇 总 論

1. 石油化学工业概述.....〔馬替 泰〕	1
1.1 石油化学工业的概念.....	1
1.2 石油化学工业的粗原料.....	1
1.3 石油化学工业的产品.....	3
1.3.1 乙烯系产品.....	3
1.3.2 丙烯系产品.....	6
1.3.3 丁烯系产品.....	8
1.3.4 芳香族产品.....	9
2. 石油化学工业的发展沿革.....〔馬替 泰〕	11
2.1 概論.....	11
2.2 建立石油化学工业的必要性.....	11
2.3 日本石油化学工业建立的經過.....	12
2.4 日本第一期石油化学工业的扩充.....	14
2.5 目前的情况与重点問題.....	14

第 I 篇 烴类的資源

3. 天然气与石油資源.....〔川瀬 義和〕	19
3.1 天然气、液化石油气及原油的貯藏量与产量.....	19
3.1.1 日本的天然气、液化石油气及原油的貯藏量与产量.....	19
3.1.2 各国天然气、液化石油气及原油的貯藏量与产量.....	39
3.2 天然气、液化石油气及原油的組成.....	39
3.2.1 日本天然气的組成.....	39
3.2.2 日本液化石油气的組成.....	42
3.2.3 日本原油的組成.....	46
3.2.4 各国原油的組成.....	46
4. 石油炼厂气.....〔伊東 輝夫〕	55
4.1 拔頂气.....	55
4.1.1 拔頂过程概逃.....	55
4.1.2 拔頂气.....	55
4.2 重整气.....	62
4.2.1 重整法概逃.....	62

4.2.2 重整气的組成与产量	67
4.3 裂化气	68
4.3.1 裂化法概述	68
4.3.2 裂化气的組成和产量	70

第Ⅱ篇 烴类的裂化与轉化

5. 乙炔的制法	[山本 為親] 83
5.1 概論	83
5.1.1 乙炔的性质与用途	83
5.1.2 乙炔生成反应的特性	91
5.1.3 反应工艺学因素	95
5.2 分論	96
5.2.1 放电法制乙炔	96
5.2.2 蓄热式炉法制乙炔	106
5.2.3 部分燃烧法制乙炔	[十川 透] 111
5.2.4 乙炔的精制法	123
5.2.5 結語	134
6. 乙烯与丙烯的制法	[石黑 正] 136
6.1 乙烯概論	136
6.1.1 乙烯的性质与用途	136
6.1.2 乙烯的制法	136
6.1.3 乙烯的分离与精制	144
6.2 丙烯概論	152
6.2.1 丙烯的性质与用途	152
6.2.2 丙烯的制法	153
6.3 分論	155
6.3.1 管式炉裂化法	155
6.3.2 水蒸汽裂化法	[河本 正之] 160
6.3.3 移动床法	164
6.3.4 部分燃烧法	176
6.3.5 催化法	186
6.3.6 熔融鉛法	190
7. 丁烯及丁二烯的制法	[川崎 京市, 星合 和夫] 194
7.1 丁烯概論	194
7.1.1 性质	195
7.1.2 制法概論	197

7.1.3 分离精制法	200
7.1.4 用途	208
7.2 丁二烯概論	210
7.2.1 性质	211
7.2.2 制法概論	214
7.2.3 分离与精制法	220
7.2.4 用途	224
7.3 分論	226
7.3.1 丁烷脱氢制丁二烯法	226
7.3.2 丁烯脱氢制丁二烯法	234
7.3.3 其他	243
8. 合成气的制法	〔三原 重俊〕 247
8.1 概論	247
8.1.1 制造方法的沿革	247
8.1.2 气化反应的考察	247
8.1.3 合成气的工业制法	249
8.1.4 合成气的精制	251
8.2 分論	252
8.2.1 不用催化剂的热裂化法	252
8.2.2 外热式催化裂化法	253
8.2.3 部分氧化法	258
8.2.4 合成气的精制	268
9. 石油芳烴族	〔雨宮 登三〕 278
9.1 概論	278
9.1.1 性质	278
9.1.2 制法	278
9.1.3 分离与精制	284
9.1.4 生产与利用	286
9.2 分論	288
9.2.1 催化重整法, 特别是铂重整法	288
9.2.2 萃取法, 特别是尤狄克斯法	294
9.2.3 异构化法, 特别是二甲苯的异构化法	306
9.2.4 脱烷基法, 特别是海地尔法	308
9.2.5 烷基化法	310
9.2.6 烷基化轉移	311
9.2.7 热裂化副产芳烴及其他	〔鏑木 貞一郎, 田中 力〕 314

第 I 篇 总 論

1. 石油化学工业概述

1.1 石油化学工业的概念

石油化学工业产品，通常是指由石油制出的化工产品。这一术语，给人的又一概念是：从石油出发，经过化工过程制成种种实用、美观的物质，如塑料、合成纤维、合成洗涤剂等等日常生活必需品和基本有机化工原料。

生产此等产品的石油化学工业，一般认为是以石油或天然气为原料以生产化工产品的工业。但在事实上所谓石油化工产品，并不是说非由石油或天然气来制造不可。向来用煤炭、动植物油脂、糖蜜、农副产品为原料制得的东西，目前大都可以由石油类原料制造，而成为石油化学工业生产的主要任务了。例如，酒精过去都用糖蜜或甘薯经过发酵制得，但在石油化学工业上则由石油裂化（裂解）所得的乙烯来合成；苯，从来都从煤炭干馏副产的煤气中取得，但现在已可从石油出发，在汽油重整或在轻质油品裂化制取石油化工原料气的同时产生，用溶剂萃取而得。这些化工产品之所以称为石油化工产品而特受重视的理由，是因为从来用别种原料所制得的东西，改用石油或天然气为原料后，产量可望更大、价格可望更加低廉而稳定。如用发酵法所制的酒精，常受原料糖蜜、甘薯等的收成以及价格的限制；又如，作为炼焦副产品的苯，产量上也随炼铁、焦炭的需要而左右，价格也难稳定。可是从国际范围说，石油是价格比较平稳、产量比较充裕的原料，且因为它是流体，貯运、处理均较简便。凭此种种优点，所以石油成为化工原料而受重视。

〔注：石油化学工业与石油炼制工业，因为二者都以石油为原料，所以其间的区别难于划分。譬如作为航空燃料而由苯与丙烯制备异丙苯时，异丙苯可说是石油工业产品；而由异丙苯法制备苯酚及丙酮时，则异丙苯可说是石油化工产品。这两工业的界限是不易分清的。应强调说，从来的石油加工工业产品，实质上也是化工产品，所以把它称做石油化工产品亦未为不可。〕

1.2 石油化学工业的粗原料

石油化学工业的基本原料主要为乙烯、丙烯、丁烯等烯烃。这些烯烃在美国是由大规模炼油厂排出的炼厂气及油田气中所含乙烷、丙烷、丁烷等飽

和輕脫氫而得；美国的一部分，以及主要是在欧洲、日本等地，則多由炼油厂的石脑油或輕煤油餾份借热裂化（热裂解）而得。在日本尙无大規模炼油厂生产足够的烯烴，而局部地区所产的天然气主要成分是甲烷，不适于获得烯烴气之用〔注：象秋田县八橋油田确有适用的天然气，但产量极少〕，所以专借石脑油的热裂化以制备此等原料。

芳香族烴中的苯、甲苯、二甲苯都是石油化工产品与原料，又都可由石油制得。此等都是从鉑重整装置（通常是汽油重整装置）所得的重整油中，以及从石脑油裂化生产烯烴气之际所副产的裂化油中，萃取出来。

乙炔可借石脑油高温裂化，与乙烯一併生成或借天然气（甲烷）热裂化而制得。

在石油化学工业中最重要的是石油餾份的裂化以制造烯烴。此項裂化方式，工业上所用的大致有三种类型：（1）用吹入水蒸汽以防止結炭的管式炉来裂化石脑油即所謂蒸汽裂化法；（2）用热载体，将其过热后噴油以行热裂化的蓄热式法以及（3）使石脑油起部分燃烧，俾在高温气氛中使其余部分裂解而联产乙烯及乙炔的部分燃烧法。

蒸汽裂化法的装置有 SW（斯通-韦伯斯特，Stone & Webster）式、Kellogg（凱洛格）式、Lummus（卢謨斯）式、ERE（埃索研究設計公司，Esso Research & Engineering）式、UOP（环球油品，Universal Oil Products）式等。这些方法的特征是除了生成乙烯外，还多副产丙烯、丁烯、丁二烯等烯烴，此外，富含芳烴油分的裂化油也不少。因而适于石油化学工厂进行綜合利用。

在蓄热式炉方面，有叫做“魯奇-魯尔气体（Lurgi-Ruhrgas）”法的砂

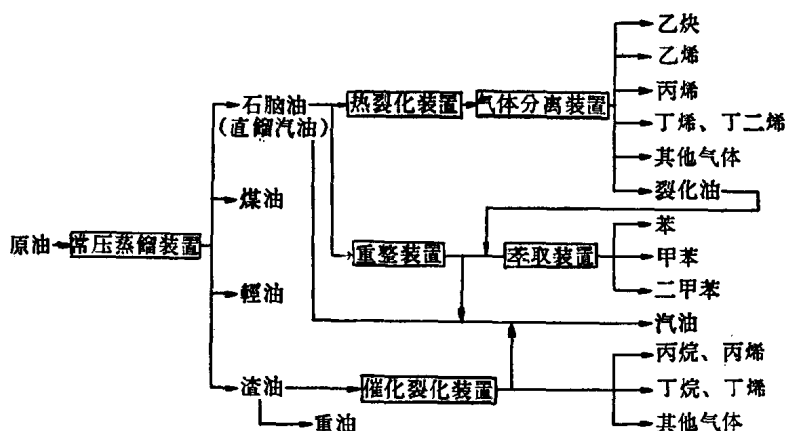


图 1.1 石油炼制与石油化工原料

子裂化法，及借过热水蒸气裂化原料油的柯珀斯 (Koppers) 法等。它的特征是以生产乙烯为主的裂化，而液状油的副产，以及 P-P (丙烷-丙烯) 馏份、B-B (丁烷-丁烯) 馏份的副产亦少，可利用范围较广的石油馏份作为原料。乙烯乙炔联产的方式有 SBA 法 (Société Belge de l'Azote, 比利时氮素公司)，西德 Höchst 公司的 HTP 法，都是用氧使燃料燃烧，在此高温的燃烧气中注入石脑油以行裂化的方式。工业上乙烯与乙炔之比以 2:1 为最适。因为没有 P-P、B-B 裂化油等生成，废气的生成量多，所以除乙炔外，尾气的有效利用亦须加以考虑。

石油炼制与石油化工基本原料的关系有如图 1.1 所示。就日本炼油厂的规模来说，还没有能力单独供应石油化工所需的原料气已如前述。因此，各个石油化学工业中心都是以石脑油为原料，借裂化而制造烯烃。石脑油能否由炼油厂圆满供应，实为石油化学工业的大前提。

1.3 石油化学工业的产品

如上所得的烯烃与芳烃是石油化学工业的基本原料。利用这些原料可以生产出比过去更多、更便宜的化工产品。兹就基本原料及其各系产品概述如下。

1.3.1 乙烯系产品

乙烯是烯烃中结构最简单的一种，从石油化学工业的初期起，多种重要石油化工产品即由此开始而发展。日本的石油化学工业，也是把乙烯当作中心原料。很多国家都把制造烯烃的裂化 (裂解) 与精制装置称做乙烯装置，认为乙烯在石油化学工业中起着核心作用。

在以前，乙烯是由发酵法所制的酒精脱水而得，但自从乙烯的消费量增大以来，即转而由炼厂气或石油经裂化法制造。现在日本生产中的各个石油化学工业中心如日本“石油化学” (川崎)、“三菱油化” (四日市)、“三井石油化学” (岩国)、“住友化学” (新居浜) 等厂都照 SW (斯通-韦伯斯特) 法将石脑油裂化以制取乙烯。其中只有“住友化学”厂设有 SBA 式裂化炉。新建中的中心，如“丸善石油化学” (五井) 用“鲁奇-鲁尔气体”法，“东燃石油化学” (川崎) 用 ERE 法，“大协和石油化学” (四日市) 则用 SW 法。

如上所得的乙烯，其加工制得的主要衍生物如图 1.2 所示，其中为量最高的是聚乙烯。在日本，乙烯消费量的 50% 以上是用于生产聚乙烯。其次是用于环氧乙烷的制造。环氧乙烷的半量左右是用于乙二醇的生产，其它用作聚酯纤维帝特纶 (テトロン) 的原料，及防冻液等。环氧乙烷本身又可用作非离子型界面活性剂的原料。在美国，乙烯的消费量中，除聚乙烯、环氧乙烷外，大多为合成乙醇。日本国内尚无合成乙醇的生产，将来也必走石油化学方式合成乙醇的道路。

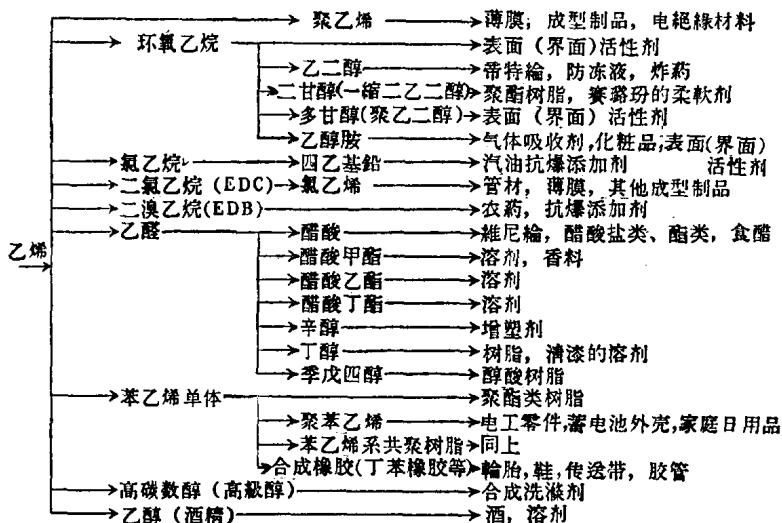


图 1.2 乙烯的衍生物

甲、聚乙烯 聚乙烯是在超高压下将乙烯压缩，并用微量的氧为催化剂聚合而得。最初是由英国 ICI 公司(帝国化学工业公司)投入生产的。在第二次世界大战期间，这种生产方法传到美国杜邦及 UCC (联合电石产品) 等公司，用于电讯兵工材料与部件。在 1953 年，西德的齐格勒 (Ziegler) 以三乙基铝为催化剂的常压聚合法成功，为聚丙烯、聚丁烯等聚烯烃的催化聚合法创造了条件。其后，美国又用金属氧化物系的催化剂完成中压生产聚乙烯的技术，于是从超高压而中压，以至常压的各种工业的技术都已具备了。

日本初期的石油化学工业是以聚乙烯为中心的。各公司都竞相输入国外的生产技术。如“住友化学”与 ICI 公司，“三菱油化”与 BASF 公司(西德)均在协作进行；“三井石油化学”与杜邦公司合办“三井ポリケミカル”，“日东化学”与 UCC 公司合办“日東ユニカー”，均正在建设高压聚乙烯工厂。中压法方面，受“昭和电工”领导的“昭和油化”采用飞利浦 (Phillips) 法，“古河化学”采用美孚 (Standard Oil Ind.) 法。“三井石油化学”采用低压的齐格勒 (Ziegler) 法。中低压法聚乙烯由于它具有耐热性良好、机械强度高优点，其成型制品最近可能有更大的发展。另外，在高压法方面也注意于中等密度的制品。同时为了取得兼有低压法特长的、机械强度高的制品，正在发展以有机过氧化物为催化剂的聚合新技术。

乙、环氧乙烷 环氧乙烷是制备乙二醇、乙醇胺等的中间物，在美国也是次于聚乙烯的大批乙烯的消费者。而最近乙烯的大批消费，继聚乙烯之后

出现了氯乙烯。在日本，由于最近“帝特綸”聚酯与界面活性剂的发展，环氧乙烷产量可能增加。另一方面，乙烯法生产氯乙烯时不能不在石脑油裂化获得乙烯的工厂制出二氯乙烷（EDC）。这样就产生了电解烧碱的平衡问题，以及与旧有乙炔氯乙烯厂的竞争问题，由于这些复杂的情况，所以尚难预料乙烯法很快就能取代乙炔法。因此，环氧乙烷所消费的乙烯量目前恐仍然次于聚乙烯。关于乙烯借直接氧化以制环氧乙烷的方法，现在三菱油化公司与三井石油化学公司均采用SD法（Scientific Design，科学设计公司）、日本触媒公司则凭着自创的技术进行。

以上无论是各种类型的聚乙烯或是环氧乙烷，在日本主要是通过技术进口而进行生产与建设的，从而也看出了日本在发展石油化学方面所采取的政策，同时也了解到其他资本主义国家，尤其是美国资本向日本的渗透。

丙、苯乙烯 苯乙烯的聚合体聚苯乙烯为日本最早的一种石油化工产品，“旭-道（Dow）”公司与“三菱-孟山都（Monsanto）”公司都在产制。原料苯乙烯原赖进口，近已改由“旭-道”及“三菱油化”自行生产。此外，钢管化学公司正在建厂中。聚苯乙烯，最近除一般用途外，又在向耐冲击性树脂、共聚特种树脂、泡沫聚苯乙烯等方面发展。又苯乙烯为制丁苯合成橡胶（SBR）的原料，这一方面的需要也将和合成橡胶一道增长，是可预计的。

丁、乙醛 乙醛，从来都用电石法乙炔为原料。经过水合而制出的。近来赫希斯特（Höchst）及瓦克（Wacker）公司发明了由乙烯直接氧化的制法，使得生产成本大大降低。日本的乙醛生产也在全面转向这一方法，今后新建工厂也均会采用乙烯的直接氧化法。“大日本化成”、“昭和电工”、“新日本窒素”以及“大昭和石油化学”等公司都在进行建厂。乙醛为醋酸酯、醋酸乙烯酯、维尼纶、丁醇、辛醇等重要有机合成品的的基本中间体。采取这条石油化学的路线比旧法价廉。

又就衍生物中的醋酸来讲，最近正在发展着石脑油的直接氧化法，其甲酸、丙酸等副产物很少，“铁兴社”正在用自创的技术进行工业化试验，大日本化成公司正在由英国酿酒公司（Distillers）进口技术。

戊、二氯乙烷 由二氯乙烷（EDC）制造氯乙烯的情况已如前述。日本有几家工厂打算这样做，是借石脑油裂化而得的稀乙烯、乙炔为原料的。

己、高碳数醇（Alfol法） 以齐格勒（Ziegler）催化剂由乙烯制造键型一价醇的方法，是由西德先灵（Schering）公司，和美洲大陆油公司（Continental Oil）发展的。丸善石油化学公司与三井石油化学公司均购入技术。一向靠抹香鲸油的蒸馏或椰子油的还原等，以天然动植物油脂为原料生产高碳数醇（高级醇）的方式，将为石油化学方式所取代。此项高碳数醇主要用于高碳数醇系洗涤剂、界面活性剂、特种增塑剂等的制造。

庚、四乙基铅 四乙基铅是由氯乙烷与铅制得的。加入二氯乙烷（EDC）、

二溴乙烷 (EDB) 以及其他助剂制成乙基液用于汽油作抗震剂。

1.3.2 丙烯系产品

丙烯的来源多取之于乙烯或称烯烃发生装置, 或由炼油厂催化裂化装置的废气中取得。在美国以及其他一些国家又有用天然气脱氢制取的。在日本, 丙烯的大量来源可說多靠石脑油裂解装置。因为用 SW (斯通-韦伯斯特) 式的裂化装置获得的丙烯約占乙烯量的 80%。所以在烯烃的綜合利用的意义上, 把丙烯轉变为加工价值較高的化工产品是极重要的。丙烯系产品有如图 1.3 所示。

甲、聚丙烯 聚丙烯与聚乙烯同是聚烯烃, 在石油化学工业中都是重要产品。由于它具有比重小、軟化点高、做成薄膜的透明度良好等优点, 所以在薄膜、成形品方面会有相当大的需要与发展前途。它在合成纖維方面曾有“幻想纖維”之称, 从它的价格来說是低廉的, 但在染色技术上尚存在有問題, 用作衣料方面, 有待加以研究, 因而如何突破这一技术关键, 使成为通用商品, 尚有待进一步的努力。

日本的“三井化学”、“三菱油化”、“住友化学”等公司都采用意大利蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 公司的技术建厂, “新日本窒素”公司則采用阿維森 (Avisun) 公司的技术建厂。

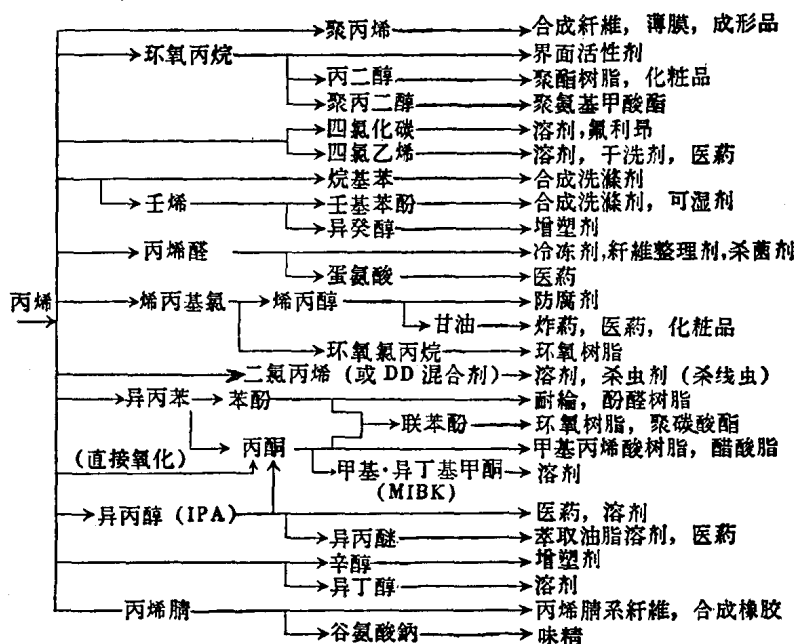


图 1.3 丙烯衍生品

乙、异丙醇 异丙醇 (IPA) 是丙烯衍生物中最早工业化的一种, 用于涂料、溶剂及医药。

丙、丙酮 用石油化学方式制造丙酮的方法, 有异丙醇 (IPA) 脱氢法、异丙苯法、丙烯的直接氧化法三种。其中的异丙醇脱氢法与异丙苯法在日本已用于生产, 而丙烯直接氧化法则系由西德 (Aldehyd 公司) 技术进口, 正在进行建设, 准备代替旧日的发酵法。丙酮可用作醋酸纤维的溶剂、甲基丙烯酸树脂的原料、乙炔的溶剂等, 用途广大而重要。它的消费量将随着生产价格的降低而增长。又以丙酮为原料的溶剂中有 MIBK (甲基异丁基甲酮), 现在日本全赖进口。

丁、辛醇、异丁醇 辛醇为软质氯乙烯的增塑剂 DOP (邻苯二甲酸二辛酯) 的重要原料。日本常用的增塑剂如 DOP、DOA (己二酸二辛酯) 等, 其所用的高碳数醇 (高级醇) 绝大多数为辛醇 (在辛醇的异构体中多用 2-乙基己醇)。辛醇在从前是由发酵法丁醇或电石法乙炔来制造的, 自从用乙烯可制乙醛后, 方改用乙醛为原料以代替旧法。另一方面, 有由丙烯经过羰基合成法以制成丁醛, 再使它的两个分子缩合而合成辛醇之法, 亦正由三菱化成公司生产中。此外“东燃石油化学”依据埃索公司 (Esso) 的技术, 正在把羰基合成法辛醇企业化, 建设工厂中。异丁醇可由羰基合成丁醛时副产的异丁醛还原而得。从发酵法与乙炔法所得的正丁醇, 及从丁烯所得仲丁醇均大部分用于溶剂 (由异丁烯制叔丁醇尚未工业化)。又与醋酸所成的酯 (醋酸丁酯) 可用为溶剂, 与邻苯二甲酸所成的酯 (DBP) 则为增塑剂。

戊、烷基苯 合成洗涤剂之中有称为矿物油系洗涤剂的, 是以烷基苯为原料而生成的磺酸钠盐。其制法是将丙烯聚合为四聚体低聚物, 再用它把苯烷基化。随着用途的不同, 聚合物的聚合度的分布也各异。从它的需要量估计将大为增加这点来看, 它和聚丙烯都将是丙烯的大量消费者。它对烯烃的总平衡也起着很大的作用。日本在这方面从美国进口技术, 正在建厂中。

己、环氧丙烷与丙二醇 环氧丙烷的衍生物主要用于界面 (表面) 活性剂。丙二醇为防冻剂以及聚酯树脂的原料, 其用途与环氧乙烷、乙二醇相似。其制法是将丙烯起氯代醇化, 然后脱去氯化氢以得环氧丙烷。日本有工业化生产。丙二醇的缩聚体, 即聚丙二醇, 作为醚型聚脲酯的原料已为人们所注目。

庚、丙烯腈 丙烯腈可供制造丙烯腈系合成纤维、丁腈橡胶 (NBR) 以及与苯乙烯的共聚物等, 用途甚广。现在虽仍由乙炔与氢氰酸来生产, 但从由丙烯与氨及空气 (或氧) 三者一步合成的索亥俄 (Sohio) 法出现后, 已渐有取代旧法的趋势。用旧法生产的有“东洋高压”等四家, 利用索亥俄法建设新厂的有“旭化成”等三家。此外尚有丙烯醛法、使用环氧乙烷或乙醛的方法等。

辛、合成甘油 甘油一向都是水解天然油脂以制肥皂之际的副产品。在

日本自从合成洗涤剂兴起之后,肥皂的生产有下降的趋势,因而甘油的副产也随着减少,用合成法生产甘油的计划也就到达具体化。目前从事这方面生产的有“昭和电工-日本油脂”各厂。日本是依据法国索尔维(Solvay)公司的技术,以丙烯氯化,经氯丙烯、环氧氯丙烷而合成甘油。上述中间物除一部分供合成甘油外,另一部分用于环氧树脂的制造。

壬、其他 此外,用丙烯为原料的合成化学方面尚有调节聚合及过氧乙烯的制造。后者是将丙烯氯化后使起分解,同时可得四氯化碳与过氧乙烯。

另如乙丙橡胶的制造为有待发展的一个品种。它和新型的合成橡胶如聚丁二烯、聚异戊二烯同为世人所注意。

1.3.3 丁烯系产品

用 SW 式或与此类似型式的装置进行石脑油裂化时,可以得到相当于乙烯 50% 左右的 B-B (丁烷-丁烯) 馏份(亦称丁-丁馏份), 此中约含有 30% 的丁二烯。因为这些组份的有效利用对于乙烯的成本影响颇大,故在今后的石油化学上 B-B 的利用正成为一重大课题。目前日本对于 B-B 的利用计有制丁苯橡胶、丁腈橡胶、特种丁苯(胶乳)、高苯乙烯橡胶、仲丁醇、甲基·乙基甲酮等若干种,这一领域的开发在石油化学之中是最落后的。今后 B-B 利用的方向是要把它分离为丁二烯、异丁烯及丁烯而由此再分别制成新的产品。图 1.4 所示为从 B-B 所得的各种衍生物。

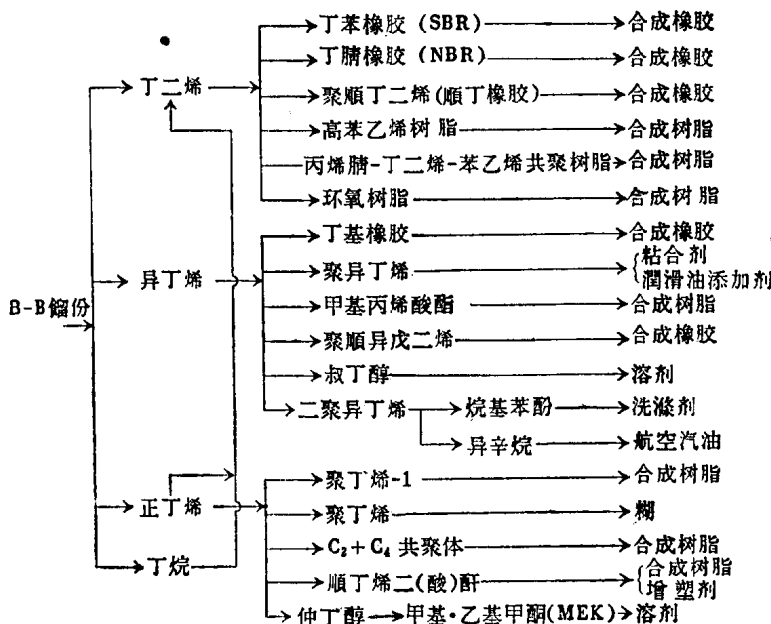


图 1.4 丁烷-丁烯衍生物

甲、丁二烯系产品 在丁二烯系内，除丁苯与丁腈两种橡胶外，作为新的合成橡胶而为人所注目的，有聚丁二烯，与作为立体异构橡胶的聚异戊二烯（又名合成天然橡胶），均有待于今后的开发，日本有的工厂准备工业生产。

作为合成树脂，借与丙烯腈共聚及与苯乙烯共聚，可得耐冲击性能优良的树脂。此外 UCC 公司（联合碳及碳化物公司）单体型（monomer type）的环氧树脂，己二腈，异癸二酸等都可由丁二烯来合成。

乙、异丁烯系产品 关于异丁烯的衍生物产品只有丸善石油公司生产少量的烷基苯酚。

具有良好气密性特征的丁基橡胶，除用于制管以外，也可用于电线等。如果异丁烯能大量而价廉地取得，则将来它有成为通用橡胶的可能。其次如聚异丁烯，随其聚合度的不同，可成为液态物、树脂、橡胶弹性体等，范围甚广。“古河化学”与“新日本窒素”等公司正在预定生产分子量较低的物质。此外，关于异丁烯的利用，尚有甲基丙烯酸树脂、异辛烷、作为立体异构橡胶的原料的异戊二烯（由异丁烯与甲醛合成）等重要衍生物。

丙、正丁烯系产品 关于正丁烯的利用，有丸善石油公司生产的仲丁醇、及甲基·乙基甲酮。今后可能发展的品种有聚丁烯-1，此物与聚乙烯、聚丙烯同属于聚烯烃，也可能是今后可望发展的这方面的第三个品种。这种聚烯烃作为顺式立构聚合物是与聚丙烯类似的，因为耐化学药品性强，扯裂强度高，所以适于制造薄膜、薄片以及化学反应装置的衬里等，其应用范围很广。

此外尚有把用羰基合成法的戊醇、异辛醇、丁烯-2进行气相氧化以制苯二甲酸酐等的方法，今后都有企业化的可能性。

1.3.4 芳香族产品

所谓石油系芳烃的BTX(苯、甲苯、二甲苯)可由炼油厂的催化重整装置所得重整油，及进行石脑油裂化之际所得裂化汽油中萃取而得。“三菱石油”、“丸善石油”采用前法，“三井石油化学”、“三菱油化”、“日本石油化学”、“住友化学”等厂则采用后法。

BTX可逕用作涂料的溶剂等，又作为化工原料，以制备各种化学产品，颇受重视。近年来，尤其以用于合成树脂、合成纤维的原料有大量需要而更受重视。苯为苯酚、苯乙烯、烷基苯的原料，甲苯可经由内酰胺，以意大利的SNIA Viscosa法合成耐纶纤维；经由甲基苯基二异氰酸酯的形式应用于氨基甲酸酯树脂的制造，又可通过第二亨克尔（Henkel II）法合成对苯二甲酸；经由道（Dow）法制造苯酚等，这些都是有机合成的新技术。二甲苯作为对苯二甲酸及邻苯二甲酸酐的原料都很重要。一般在化工原料方面因苯的需要量最大，所以在石油化工生产方面，甲苯恐有过剩的倾向，为了甲苯的平衡，

就有利用甲苯为原料以制一向由苯衍生的产品，或者采用海德尔 (Hydeal) 法 (UOP) 把甲苯轉变为苯等。

以上简单叙述了石油化学工业的概略情况。另如开首所述，天然气化学工业，在广义上也是石油化学工业的一部分。日本的天然气除秋田县八橋地方的外，现在化学工业上所利用的，都是以甲烷为主要成分的所謂干气，大多用作合成氨与甲醇用的原料气。最近有将天然气經過特殊裂化办法以制取乙炔，并将其尾气用于氨或甲醇的合成的打算。日本的自然条件，因电石乙炔要仰仗于电力供应，不能大量增产，所以天然气作为乙炔的资源來說是一个重要的途径。

在这一意义上講，天然气可說是重要的化工原料；在另一方面，在烯烃的资源中，炼厂气乙烯、焦炉气乙烯、城市煤气乙烯等作为石油化工产品的原料，究应如何来利用，将成为今后的課題。

〔馬替 泰〕

从以上的概况来看，日本的石油化学工业，不論是从深度上还是寬度上都尚处于初始开发的阶段，技术上也多系进口或与国外合营，只有少数是自己发展的。每一品种常采用着种种不同的生产路綫。它的石油化学工业的建立是在1955年或更晚些时候开始的，目前尚处在一种初具規模的阶段。

〔譯者〕

2. 石油化学工业的发展沿革

2.1 概 論

欧美石油化学的萌芽时期是在很久以前开始的。据文献記載，1914年德国就曾利用北加里曼丹产的石油馏份生产硝基甲苯，但要說石油化学的真正萌芽，应說是从1918年由丙烯合成异丙醇开始。在第一次世界大战期間，曾由异丙醇合成了丙酮。以后使天然气中的乙烷裂化(裂解)制成了乙烯，并且由后者进一步合成了二氯乙烷、氯乙醇、环氧乙烷等产品。1925年左右，杜邦公司曾合成乙基鉛，1936年埃索美孚石油公司由乙烯合成氯乙烷。第二次世界大战期間，石油化学有了飞跃的发展。硝鉍炸葯，合成橡胶原料用的丁二烯、苯乙烯等都通过石油化学的方式得以大量生产。战争结束后的一段时期里，石油化学工业仍然呈現着增长的趋势。世界各国一旦开始建立了石油化学工业后大多采取快速的发展步伐。如美国現在石油化工产品的生产金額为整个化学工业的60%，可知石油化学工业在其化学工业中所占比重之大。英国的石油化学工业在化学工业中所占比重为30%，日本所占比重1960年約为5.8%，尚处在发展的初期。

2.2 建立石油化学工业的必要性

在日本的化学工业中要引进石油化学工业的成分，大約是在10年前才感到必要的。其主要原因是：烯烴化合物的取得，如果不借助于石油化学工业就不能得到价廉而大量的产品。最早考虑要通过石油化学方式制造的产品是环氧乙烷的原料——乙烯，按旧法这种原料是由乙醇脱水而得。但这样的方法是不能与以石油馏份裂化的烯烴为原料相抗衡的。又如很多的烯烴衍生物(环氧乙烷、乙二醇、聚乙烯、聚苯乙烯、烷基苯等)是重要的化学工业产品，随着需要量的增加，輸入量也必須增大；另一方面，如果不采取石油化学的生产方式，在生产成本上也难以与进口貨相对抗，这样就迫使石油化学工业必須发展。另外，随着合成树脂与合成纖維的大量发展，苯与丙酮的需要量也有大为增长的趋势，这些都受到旧日生产方法的限制。例如用醱酵法生产丙酮，除受农产品原料的限制外，还必須为其副产丁醇寻找出路；而苯的生产則为鋼鉄工业和城市煤气工业(焦炭与煤气的需要)所左右。由于受到产品間的平衡的羈絆在規模上就难以独立任意发展。又由于城市煤气成分的調整，焦油苯的增产亦較为困难，为了大量地、单独地提高苯的产量，只有从石