

国外石油化工的进展

(1967—1971年)

上海科学技术情报研究所

国外石油化工的进展

(1967—1971年)

*

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海科学技术情报研究所印刷

*

1972年6月出版

代号: 1634066 定价: 0.10元

(只限国内发行)

毛主席语录

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。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。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。

独立自主、自力更生。

1967~1971年石油化学工业的进展

1967年第七届“世界石油会议”以后的四年中，石油化学工业又有了新的发展。除美国、西欧、日本和苏联外，亚非拉地区许多发展中的国家，在六十年代也纷纷兴建各类石油化学工厂。到六十年代后期，这些国家的石油化学工业，发展速度很快。以乙烯产量为例，1965年到1970年年产量从110,000吨左右，增加到2,216,000吨(表1)。

表1 发展中的国家乙烯产量增长情况 (单位: 千吨/年)

地 区	1965年	1970年
非 洲	—	35
亚 洲	10	1,025
拉丁美洲	100	1,156
合 计	110	2,216

四年中，在世界范围内发展的新方法是不多的(新方法指根据新的反应和新的原理而发展的方法)。发展的重点是，催化剂和反应条件的改进，原料变动的适应性，装置的紧凑化和自动化。

石油化工的原料

石油化工厂在开始时仅仅是利用炼油厂的某些副产品，后来随着石油化工原料范围的逐渐扩大，才和燃料部门产生了紧

密的联系。但是，石油化工原料的需要并不和燃料的需要按同一比例增长，因此，按一成不变的加工方案将会给石油化工原料的供应造成困难。

近来很多地区对汽油中的含铅量加以限制或禁止，这就影响了石油化工原料的供应。

目前，现代化大型化工企业中，90%以上的原料来自石油化工初级原料。由于石油化工与燃料工业有着紧密的联系，所以很多石油公司都利用自己生产的石油化工原料，设立化学工厂。

为了解决石油化工原料问题，可以用多种原料来代替一种固定的原料。例如，欧洲可以用低级的(天然气)或高级的烃类(柴油，重油)来代替常用的主要原料——石脑油。目前，西欧的天然气主要用于合成气、氢气和乙炔的生产方面。到1975年，西德的合成氨原料中，天然气的比例将提高到75%，而石脑油则将从75%下降到14%。美国的情况恰恰相反，那里的乙烯75%来自天然气中的乙烷和丙烷，随着天然气来源的枯竭，将由高级烃类取代。到1980年，高级烃类在乙烯原料中将超过30%；到1990年，将大于75%，而所有氢气也将从高级烃类中取得。裂解高级烃类在经济上的合理性，将视副产品的价格和重馏份与轻汽油之间的差价而定。如果粗柴油的价格比石脑油低10~20%，则生产乙烯的成本将完全相等。

解决原料问题的另一种方法是从开头就以原油作原料。从技术角度来讲，这种方法又可以分为建设石油化工炼油厂和直接裂解原油两种方法。

(1)所谓“石油化工炼油厂”，与传统的炼油厂不同，它的加工产品是具有一定纯度的化学原料，而不是一般炼油厂的混合加工产物。在建造这种类型的工厂时，首先要考虑是否符合

经济要求以及它的庞大的投资数字。一种折衷的办法是，以最经济和最佳条件生产化学原料的同时，也保留一定数量的传统炼油产品，因而对燃料市场还存在着一定的联系。目前发展这种“石油化工炼油厂”的趋势是逐步将传统品种变为石油化工原料。

(2)直接裂解原油，也就是化学工厂拥有自己的原料厂。由于裂解时产生的残渣和焦油以及原料的低H/C比(1.4~1.9)，使原油裂解比石脑油困难得多。这种裂解既不能用固定床催化反应器，也不能用一般生产乙烯的管式炉，可以采用固体载热体来传递热量。生产乙炔或合成气时，也可用固体载热体来移去部份氧化所产生的热量。BASF公司的流态床裂解方法已在1970年投产。在同一时期，日本也建成了一个年产100,000吨的原油裂解装置。日本的这座装置，乙炔和乙烯的总得率已达到46%，目前所要解决的是经济和扩大生产问题。

除了石油与天然气外，在一定范围内，煤仍然是化学工业的原料。煤产品中有价值的产品是芳烃，但最近也在逐渐被取代(如对苯二甲酸所用的萘已逐渐为邻二甲苯取代，同时它也及不上石油萘，因为石油萘中含硫量特别少)。

全部由石油来代替煤是不大可能的。按照自然科学的发展，21世纪初将开始从碳水化合物和有机废料中取得化工原料，以取代目前石油的位置。这种说法是基于这样一种假定：即石油资源在将来的耗尽；同时，自然界碳的循环中缺少了一个重要环节——植物转化成地下燃料，因此，将借助于植物发酵以生成化学原料，从而弥补这一循环。这种情况将首先在热带森林区获得重点考虑。

将有机废料转化为化学原料，可以利用核能进行全部气化和分解，经过冷却并不形成个别元素，而是形成热力学上比较

稳定的化合物——氢和一氧化碳的混合物。

以上两种设想必须首先解决技术上和经济上存在的问题。据估计，醱酵化学在将来将成为碳化学中的基础。

石油化学的初级产物

石油化学的一个特点是把石油中存在的化合物裂解成低分子的不饱和原料，然后再经过多种合成方法重新构成大量的化学品。有不少原先存在于石油中的分子结构也要经过这种不经济的再生手续，因而是非常不合理的。石油化学之所以要用这种周折的过程，是由于难以找到一种能从石油或它的馏份中分出个别的高级烃的经济方法。同时，饱和烃反应的低选择性也造成了这种特殊性。

目前，在分离方面的发展趋向是用分子筛从石油馏份中分离正烷烃，再将分出的正烷烃催化脱氢，以获得直链烯烃。正烷烃($>C_6$)在脱氢时同时出现裂解、异构和芳构化反应。这种副反应可以用催化剂控制到某一程度，但不可能达到全部转化。UOP公司将正烷烃的催化裂解和选择性萃取结合起来，可以达到90%的选择性。

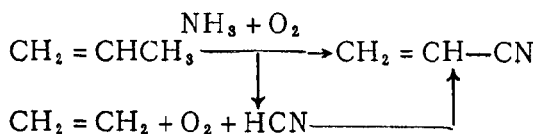
但是，这种方法不论在经济上还是在技术上都还处于萌芽状态。分子筛分离装置的规模与传统的原料制造装置相比是微不足道的。从技术上讲，不论是分子筛分离还是正烷烃脱氢，都不能提供单纯产品，而只能是同系的正烷烃以及同系和异构的链状烯烃混合物。这种烯烃仅能以混合物方式应用于合成ABS洗涤剂或供增塑剂用的羰基醇。

乙炔由于烯烃的生产，正在继续失去它的重要性。但是，乙炔的生产和应用还是有新的发展。随着原子能发电的发展，

能量费用将大大降低，从而可以降低乙炔成本。在乙炔应用方面，趋向于使用粗乙炔作原料，因为乙炔的精制费用在成本中占到50%以上。生产乙炔的另一趋势是同时生产乙炔乙烯。例如部份氧化法(火炬法)，电弧法，以及等离子法或纯粹的炔热解(HTP法，Wulff法)。

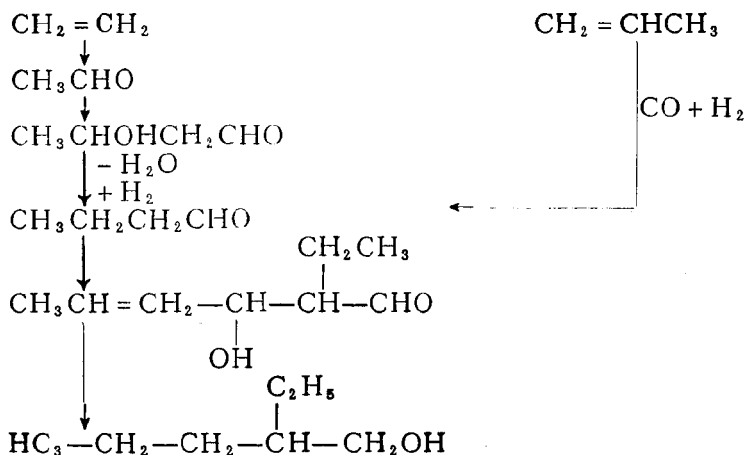
在石油化工原料中，在过去四年中，乙烯仍然是主要品种。西欧和日本都是这样。

除乙烯外，丙烯也是石油化工的重要原料。过去，丙烯不是主产品，而是汽油和乙烯的副产品，仅能作为燃料添加剂的原料。这种过量的丙烯，对乙烯生产厂来说，成了一种负担，因而促进了对丙烯化学的研究和发展。这项工作在西德已取得了进展，如丙烯直接氧化制环氧丙烷，乙丙共聚和乙丙三聚体，丙烯氨氧化以及乙烯和氰氢酸共氧化联合以解决氰氢酸的处理和提高丙烯腈的得率。

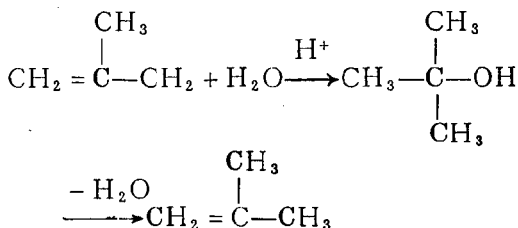


随着乙烯工业的发展，丙烯工业也迅速上升，并开始与乙烯竞争。例如，合成增塑剂原料2-乙基己醇，从丙烯制造的丁醛已达到1,000,000吨/年，流程比用乙烯作原料要短得多，比较如下(见下页上图结构式)：

由于含铅汽油被禁止，丙烯在合成汽油添加剂中的需要量就大大增加，这就使丙烯由过剩而变为供应紧张。在美国，部份炼油厂改用加氢裂解后不再副产丙烯，将与汽油工业割断联系，因此，对单独生产丙烯的方法(例如丙烷的催化脱氢或氧化脱氢)都受到了很大注意。



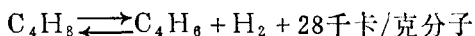
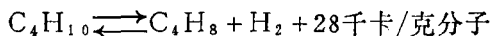
热解石脑油的更高级产物是C₄烯烃，异戊二烯和芳烃。这些产品最近出现了新的分离方法，并已在工业中应用。从C₄馏份中分离异丁烯的最经济的方法有两种。这两种方法都利用异丁烯在C₄烯烃馏份中对催化加成最敏感的特性。BASF公司的异丁烯硫酸分离法利用C₄中各个组份对H₂SO₄反应速度的差别同H₂SO₄的浓度关系，设计了一个6,300吨/年的中试装置。它分四步，把C₄吸收在45%的H₂SO₄中，接着通过叔丁醇生产聚合级异丁烯。日本用同样的原理，用HCl和金属氯化物的水溶液来萃取，异丁烯纯度可达99.9%，反应式为：



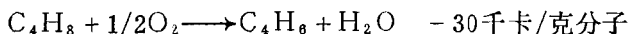
萃取丁二烯的方法，美国和西欧、日本由于原料不同而不

相同。在西欧和日本，从液态烃里获得乙烯的工厂正在急剧增加。裂解产物中含有一定量的丁二烯，只要设法提出就行。BASF 公司的一种新的方法是采用 N-甲基吡咯烷酮进行萃取，已获得广泛应用。第一个年产丁二烯75,000吨的大型厂已在1968年开始运转。同年，ICI公司也有一家厂开始运转。到1970年，各地已有650,000吨/年丁二烯用这一方法生产。这种方法的优点是：溶剂的溶解度高，对烯烃有高度选择性，对乙烯和丙二烯溶解很少，溶剂对金属不腐蚀，溶剂沸点高，损失也很少。另一种方法是采用二甲基亚砷的萃取蒸馏法。由于丁二烯在二甲基亚砷中的溶解度很大，几乎所有的丁二烯都可以馏出。所不同于 N-甲基吡咯烷酮法的是，二甲基亚砷法必须附有部份氢化法装置，以除去其中的乙烯基乙炔。

在欧洲和日本，由于乙烯的增长，丁二烯有可能出现微小的过量；在美国，乙烯来自天然气，没有足够的丁二烯来源，七十年代将会出现明显的不足。从丙烷裂解产物中可以得到一部份丁二烯，但在乙烯来源没有剧变以前，用 C_4 烃脱氢的方法是供应丁二烯的主要途径。采用短时间接触，不完全的单程转化，大量稀释，以及严格的温度控制，使反应在最经济条件下进行，可以获得最好的得率并可防止副反应，反应式如下：



用氧化反应法可以改变为一种放热和不可逆的反应，从而提高一次转化率，反应式为：



在美国，上述方法已经大量采用，以丁烷为原料的氧化脱

氢法也已在中试阶段。

异戊二烯的需要量也在增长。由于齐格勒-纳塔聚合催化剂的应用，立体定向聚合的聚异戊二烯完全有可能同天然橡胶相竞争。美国异戊二烯产量的增长情况如下：

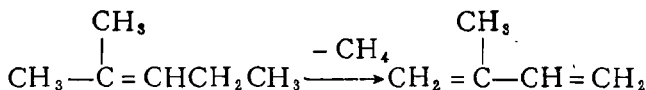
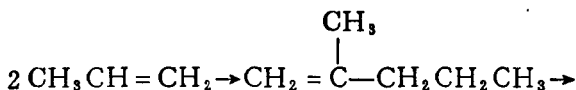
1968年 54,000吨

1970年 110,000吨

1975年预计 200,000吨

异戊二烯过去仅仅作为丁基橡胶的共聚体(1968年美国生产的90,000吨共聚体中异戊二烯仅占2~5%)，因此，容易满足需要。自从发展了定向聚合方法以后，异戊二烯的需要量急剧增加，新的合成方法也大量出现。这些新的方法，按反应过程可以分为三类：(1)从小分子合成；(2)从异构的C₅烃脱氢；(3)从裂解产物中分离副产异戊二烯。

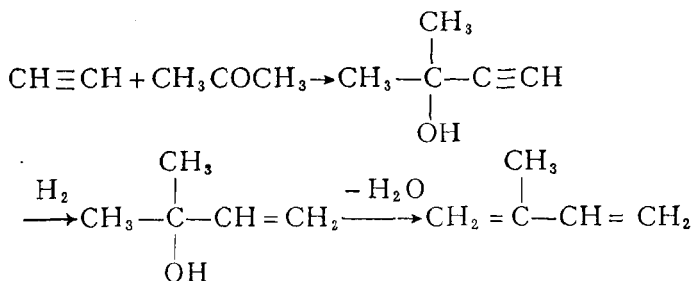
在合成方法中，固特异-科学设计公司方法应用最广。它是用丙烯作原料二聚成2-甲基戊烯-1，然后异构为2-甲基戊烯-2，最后脱甲烷生成异戊二烯：



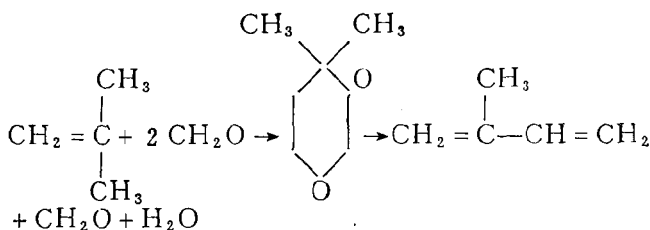
这一方法存在的问题是：(1)第三步脱烷反应的得率太低；(2)发展这一方法时，丙烯的价格是按每加仑6~7美分核算的，而目前丙烯的价格已涨至12~13美分/加仑。

第二种方法是SNiA-Progetti法。它是以乙炔为原料，在经济上与乙炔的价格有很大关系。在意大利已有一个年产

30,000吨的厂在运转，反应式如下：

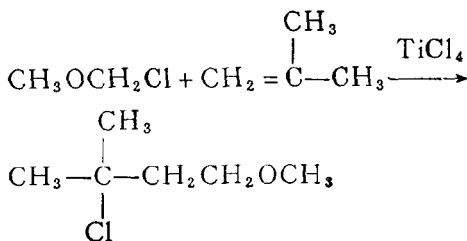
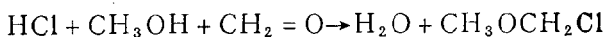


从异丁烯和甲醛的合成方法也受到很多国家重视，它按下列反应式进行：



这一方法已在苏联采用多年，年产量为50,000吨。法国石油研究所在委内瑞拉新建的厂也用这一方法，年产量为95,000吨，将于1973年投产。苏联采用的流程中，裂解二甲基二噁烷用固定床，法国石油研究所用流态床。

合成方法中另一个变型是Marathon法：



在液态烃的热解液中，也含有异戊二烯，但是它的含量太低(在裂解汽油中仅占3~4%，在C₅馏份中也仅占10~15%)，采用直接分离方法在经济上是很难立足的。改进的办法是把粗料中的异戊烯进行脱氢，然后用N-甲基吡咯烷酮萃取，以增加异戊二烯的得率。第一个年产80,000吨纯异戊二烯的工厂将于1972年投产，另一个用二甲基甲酰胺萃取的工厂正在日本兴建。

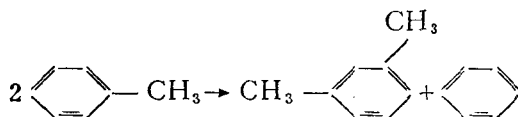
在芳烃领域里，四年来在技术上的进展主要是：加氢脱烷制苯方法的改善，从粗料中分离BTX方法的改进，以及各个芳烃产品的纯化。

在加氢脱烷的各种方法中，除Litol法和Detol法外，新的方法是从裂解汽油中加工生产苯的Pyrotol法。三菱油化公司以裂解汽油作原料，在1970年建成了一个年产200,000吨的装置，采用一种新的脱烷方法。据报道，采用这种方法，催化剂寿命可以延长。

在芳烃萃取方面，采用了选择性更好的溶剂。用四乙二醇代替二乙二醇、三乙二醇或二丙二醇，可以使设备处理量大幅度增加。另一类溶剂是吗啉和甲酸的混合物。据Koppers公司报道，它不但可以分离出芳烃混合物，而且经过一次萃取蒸馏可以获得纯的个别芳烃。一个年产184,000吨苯的工厂已在运转。另一个以裂解汽油为原料，年产450,000吨苯和二甲苯的厂正在建造中。

随着聚酯纤维的迅速发展，二甲苯(特别是对位二甲苯)的需要大量增加，致使制取二甲苯的方法也随之有了改善。绝大部份二甲苯都和苯、甲苯一样，是从重整和热解组份经萃取获得。由于二甲苯具有较高的熔点，可以用结晶法从二甲苯异构混合物中分离。Krupp公司的省电低温结晶法可以获得低熔

点共熔物，其中含对位50~60%。另一种新方法是 Parex 法。它利用固体吸附剂吸附各种异构的二甲苯，然后经过选择脱吸，可以获得含对位异构体95%的馏份。有四家厂正在兴建。除了分离方法之外，也有利用歧化方法从甲苯合成二甲苯的：



在制氢工业中也有用石油取代煤炭的趋势。1970年，美国 and 东欧(用天然气)以及日本和西欧(用石脑油)的产氢总量(包括合成气)已达17,000,000吨。这种增长与合成氨有关。

1970年全世界用氢统计(百万吨/年)

氨	9.4
甲 醇	1.4
其它化学品(羰基合成，环己烷)	1.0
加氢处理	2.6
加氢裂解	1.6

石油化工次级产品

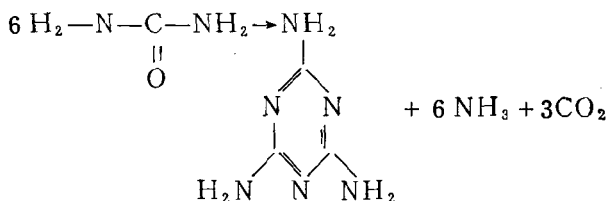
石油化工次级产品包括简单的无机化合物(氨)，单体，有机中间体，复杂的巨大合成聚合体，以及合成蛋白质。

(1) 氨及其衍生产品

随着化肥需要量的剧增，合成氨在1963~1973年期间将增长约三倍。日本在1970年有六家新厂投产，而美国经过1967~1969年的扩充后近来发展缓慢。新的装置和工厂都在西欧和日

本。近四年来，单套设备的产量趋向于大型化，日产量已达到500~1,500吨。由于采用了廉价的催化剂，成本也大为降低。

氨的衍生产品尿素，在1956~1966年，产量从300,000吨增加到3,300,000吨。估计1976~1977年产量将达11,000,000~12,000,000吨/年。增长速度之所以如此之快，是由于尿素含氮量(46.6%)比一般的化肥 NH_4NO_3 (35%)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (21%)和硝酸铵钙(25%)都要高。另一原因是制造方法的改善和设备大型化(日产量已达1,000~1,500吨)。尿素除用作肥料外，在工业上有75%是用来合成脲醛塑料和三聚氰胺塑料。三聚氰胺新合成方法的反应式是：



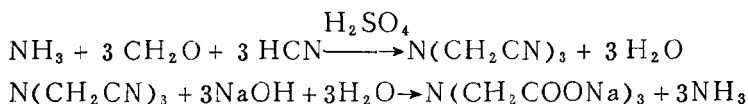
它代替了过去所用的氰氨化钙。在西德已有一家厂投产，年产量为12,000吨。日本有两家即将投产的工厂，总产量为54,000吨/年。合成三聚氰胺时的副产品($\text{NH}_3 + \text{CO}_2$)可以循环利用，再供合成尿素使用。

(2) 有机溶剂、中间体、单体

这类产品中最简单的是甲醇。最近把高压(300大气压)、高温(300~400℃)改为低压(50大气压)或中压、低温(240~260℃)，用铜催化剂代替锌-铬催化剂。这种改进不但节约了能量，而且可以用效率较高的透平压缩机来代替活塞式压缩机。

以甲醇为原料的主要产品是甲醛。在美国，甲醇产量中几乎

有一半用于生产甲醛。美国的甲醛在1969~1971年增长了将近2,000,000吨,这是因为发现了这种活性很强的醛可以用来合成氨三乙酸(NTA):



氨三乙酸是一种优良的螯合剂,可以用作合成洗涤剂的组份。它的作用是代替以往洗涤剂中添加的纯碱或硼砂,以及后来广泛使用的多磷酸钠或焦磷酸钠。由于磷酸盐有害于藻类的繁殖并影响水生动物的生长,受到了很多国家的禁止,遂改用氨三乙酸。1970年12月,美国卫生部门又将氨三乙酸列入有害物质,禁止作为洗涤剂的添加剂,因此,氨三乙酸、甲醛、氢氰酸又回到了原来的水平。

甲醛的环状四聚合物与纤维反应,可以获得耐久和防油的纤维。

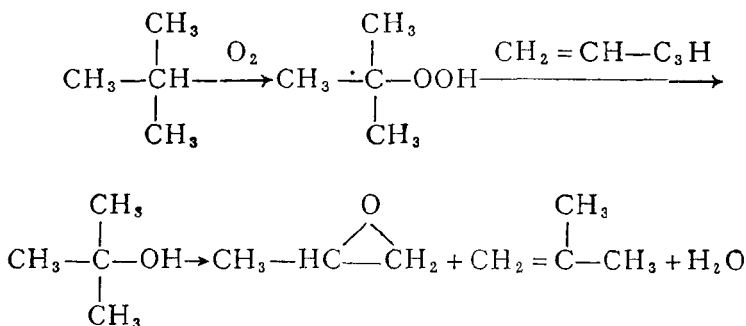
羰基合成领域中,四年来,在异构产品的处理方面有所改进。由于羰基合成法的应用逐渐广泛,产物中除了正构化合物外,异构化合物也随之增加,所以必须加以利用。如丙烯合成丁醛时,其中有20%的异丁醛,以往是经部份氧化或蒸汽重整回收 H_2 和 CO ,仅仅回收热值。Ruhr Chemie公司发展的新的转化法,是在250~350℃,常压下,通过特制的铂催化剂分解成原料烯烃和 H_2/CO ,可以重新使用。这样,丙烯就可以完全转化为正丁醛或正丁醇。

羰基合成的另一发展是用铑代替钴作催化剂,以降低反应压力,提高转化率和选择性(97%)。低分子量的羰基醇用作溶剂;中分子量(如 C_8)用作增塑剂原料;高分子量用作洗涤剂原料。用作增塑剂原料的羰基醇是与聚氯乙烯市场相联系

的。由于聚氯乙烯废料在燃烧时会产生有毒气体，对其需要量有所影响，即使如此，羰基醇的生产能力还是缓步上升的。

获得有机中间物的另一途径是烃类的氧化。这种方法流程短而且不需要考虑初级或最终产品的选择性。六十年代以来，已有二组份或三组份的直接氧化法在工业上应用，近四年来，在方法上继续有所改善和发展。

BASF公司改善了氧化邻二甲苯制对苯二甲酸的催化剂，将它吸附在光滑的球状载体上，对温度控制较为方便，效果更好。另一类是直接氧化丙烯制环氧丙烷，最早的是 Oxirane 法。它是用异丁烷氧化成叔丁基过氧化氢，然后与丙烯反应生成环氧丙烷和叔丁醇，叔丁醇经脱水成为异丁烯，反应式如下：



这种反应称为共氧化法。它是在一个流程中用一个分子氧将两种原料同时氧化或脱氢。其它例子有乙烯和 HCN 共氧化生成丙烯腈，乙烯和 HCl 共氧化生成氯乙烯，丙烯和 HCl 共氧化生成氯丙烯。苯和乙酸共氧化生成苯酚也属于这一类型：