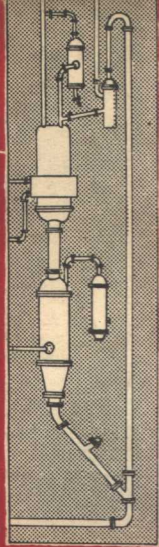


[日本] 森正树 著 于百溪 摘译



石油化学工业常识

化学工业出版社

石油化学工业常识

〔日本〕森正树 著

于百溪 摘译

化学工业出版社

石油化学工业是第二次世界大战以来发展特别迅速的工业部門，大家迫切需要这方面的知識。为了向讀者介紹一些基本常識，于百溪同志根据日本森正树所写“石油化学工业の常識”（1958年全訂版）摘譯成这本小册子。书中資料不够全面，对資本主义国家的情况介紹較多；而且某些世界性的統計資料也不够齐全。請讀者使用时注意。

书中从发展石油化学工业的意义談起，对有机化学知識、石油化工的原料来源、加工方法及可能生产的各系产品都有較詳細的介紹；另外，对資本主义世界的一般情况也有介紹。

全稿經張又新同志校閱。

本书可供具有中学文化水平的广大讀者閱讀。

石油化学工业常識

〔日本〕森正树著

于百溪摘译

*

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许可证出字第120号

中国人民大学出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：787×1092毫米 1/32

1965年3月北京第1版

印張：4

1966年4月北京新1版第1次印刷

字数：81,000

印数：1—1,151

定价：（科二）0.36元

书号：15063·1113

（根据中国工业出版社承型重印）

目 录

第一章 石油的第三效用	(1)
石油的最初效用是夜間照明的手段	(1)
石油的第二效用——給人类提供了能量	(1)
現在, 石油的第三效用正在發揮, 它作为化工原料, 正起着巨大作用	(2)
第二章 石油化工的原料系統	(3)
石油是一种碳氢化合物	(3)
烯烃气体是石油化工的直接原料	(5)
石油炼制及其副产气体	(9)
以发生烯烃为目的的高温热裂解	(10)
天然气是石油化工的重要内容	(11)
液体和固体的石油化工原料	(13)
原料来源的三系統	(13)
第三章 乙烯系产品	(15)
聚乙烯是享有世界声誉的产品	(15)
已被逐渐代替的发酵法酒精	(18)
环氧乙烷与乙二醇	(20)
能溶于水的塑料——环氧树脂 (聚环氧乙烷)	(23)
注射模塑的聚苯乙烯	(23)
从石油原料制聚氯乙烯的工业化	(25)
提高辛烷值的四乙基鉛	(27)
主导整个石油化学的乙烯	(30)
第四章 丙烯系产品	(31)
具有历史意义的异丙醇	(31)
生产路綫竞争頗为复杂的丙酮	(33)
具有立体感的甲基丙烯酸树脂	(37)
被称为耐綸以后最大发明的聚丙烯	(37)

IV

从石油合成甘油(丙三醇)	(42)
用途日益广阔的丙烯醛	(43)
飞跃发展的合成洗涤剂	(44)
丙烯在未来的石油化学中有广阔的前途	(45)
第五章 丁烯系产品	(47)
丁烷丁烯的种类和来源	(47)
仲丁醇和丁酮	(48)
丁二烯是合成橡胶的最主要原料	(49)
合成橡胶的代表——丁苯橡胶	(51)
丁基橡胶的远景	(52)
天然橡胶与合成橡胶的展望	(53)
终于合成了天然橡胶	(58)
第六章 芳香族系产品	(60)
石油已逐渐成为芳香族的源泉	(60)
回收苯、甲苯、二甲苯(BTX)的技术经济	(62)
丰富多采的苯的用途	(63)
一箭双雕的异丙苯法——苯酚的新制法	(65)
耐纶也能从石油制成	(67)
性能优异的聚碳酸酯	(68)
糖精和炸药的主要来源——甲苯	(70)
二甲苯的新应用——二元酸	(72)
不收缩不变型的特托纶纤维	(73)
增强塑料——聚酯树脂	(76)
聚酯的两种塑料薄膜“迈勒尔”和“维耐”(Mylar和Videne)	(77)
第七章 甲烷系产品	(78)
甲醇的来源已经从焦炭法转向天然气	(78)
甲醛是热固性塑料的基础	(80)
“廉价的耐纶”——“德纶”(Delrin)	(81)
甲烷和原油是合成氨原料气的源泉	(81)
氮肥的形相	(84)
尿素纤维	(85)

制碱工业与氨的密切关系	(85)
用氨能制成炸药、赛璐珞和人造丝	(86)
剧毒的氢氟酸和丙烯腈	(87)
代替羊毛的丙烯腈纤维及其种种特征	(89)
甲烷的氯化——生成奇怪的有机硅	(90)
第八章 其他石油化学产品	(91)
羰基合成法使增塑剂获得了发展	(91)
从液化石油气同时生产醋酸和甲醛	(93)
石油乙炔的工业化即将实现	(94)
石油碳黑的效用	(99)
硫黄的回收	(100)
第九章 介绍几种类型的石油化学工厂	(101)
天然气制乙烯和合成氨的化工厂	(101)
以天然气和氮构成的石油化学网	(103)
综合利用甲烷的化工生产	(106)
休斯顿	(107)
利用石油和森林资源生产醋酸纤维	(107)
合成橡胶综合工厂	(109)
利用甲烷气和空气制造合成橡胶和肥料	(111)
英国碳氢化合物化学公司的石油化工	(113)
第十章 天然气和原料石油的若干问题	(114)
用于石油化工的天然气和石油的数量	(114)
石油的供需关系	(115)
高温热解的经济性	(121)

第一章 石油的第三效用

石油的最初效用是夜間照明的手段

根据地质学的論断,石油在地球上的生成远在200万年到5亿5千万年以前。而人类的誕生假定是在50万年或100万年以前,則石油生成的年代,便显得古老而难以想象了。

人类发现石油和开始利用石油的年代,以及怎样利用石油等等,虽有不少传说,但无论如何,石油給人类的最初效用却是以夜間灯用为主。近代煤油灯为瑞士人(爱瑪·阿尔貢魯)于1782年发明,灯油的普遍应用却开始于1853年。此后煤油灯的使用范围即迅速扩大到世界各地。但当时所講的石油,指煤油灯所使用的那种灯油而言。因此,可以說石油首先給人类带来了光明。

石油的第二效用——給人类提供了能量

1879年,爱迪生发明电灯后,煤油灯即相形見拙,而有被逐漸淘汰之势。恰巧在这个时候,內燃机的发明亦相繼完成。如德国戴木拉于1883年发明了汽車用汽油引擎,狄塞尔于1893年发明了柴油发动机等。到了十九世紀末,以石油为燃料的各种內燃发动机都先后发明了,而灯用石油也开始轉变为动力用石油。

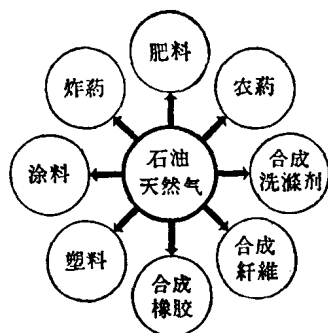
1903年以后,随着航空事业的日新月异,相繼出現了大型客机和超音速噴气式飞机。与此同时,在海軍方面,海軍艦艇也逐漸以石油为燃料。到目前,航行远洋船舶仍采用煤

为燃料者，可謂絕无仅有。

因此，不論是在陆上、空中或海洋，对提供动力來說，石油都起着最大的作用。如果沒有石油，就完全不能設想創造出現代文明的高速度和提供巨大的能量来源。目前在世界所使用的总能量中，据估計有半数来自石油。

現在，石油的第三效用正在發揮，它作为 化工原料，正起着巨大作用

随着現代化学工业和石油工业技术的飞跃发展，石油正象装滿了各种珠宝的百宝箱一样，人們从中把各色各样的珠



第1图 从石油出发可制成的
化工产品(石油的第三效用)

宝接二連三地取了出来。如第1图所示，从石油中可以制成肥料、炸药、合成纖維、合成橡胶、塑料、农药和杀虫剂、合成洗滌剂、添加剂、碳黑、酒精、甘油、苯、甲苯、酚、丙酮、醋酸等等极其有用的各种化工产品。也就是說，石油不但作为能源，而且作为化工原料資源越来越發揮着巨大的作用。

所謂石油化学工业就是指以石油和天然气为原料的化学工业，其制品即称为石油化学产品。

美国的石油化学产品，就1957年的产量言，占全部化学产品总产量(6,860万吨)的25.4%，就产值言，占全部化工产值的55%。預計到1967年，石油化学产品将占化工产品总产量的46%，而产值将占71%。

在第二次大战前,已经开始从来自石油的乙烯生产酒精,从丙烯生产异丙醇,从丁烯生产仲丁醇等。但石油化学的大规模发展却是从第二次大战才开始的。

在二次大战期间,从石油中提取甲苯以制三硝基甲苯(T.N.T.)。

随着技术的进步,塑料、合成纤维有了惊人的发展,汽车用汽油的辛烷值也在不断提高。石油提炼技术与化学工业技术互为因果,互相促进,遂形成了石油化学工业大发展的新局面。

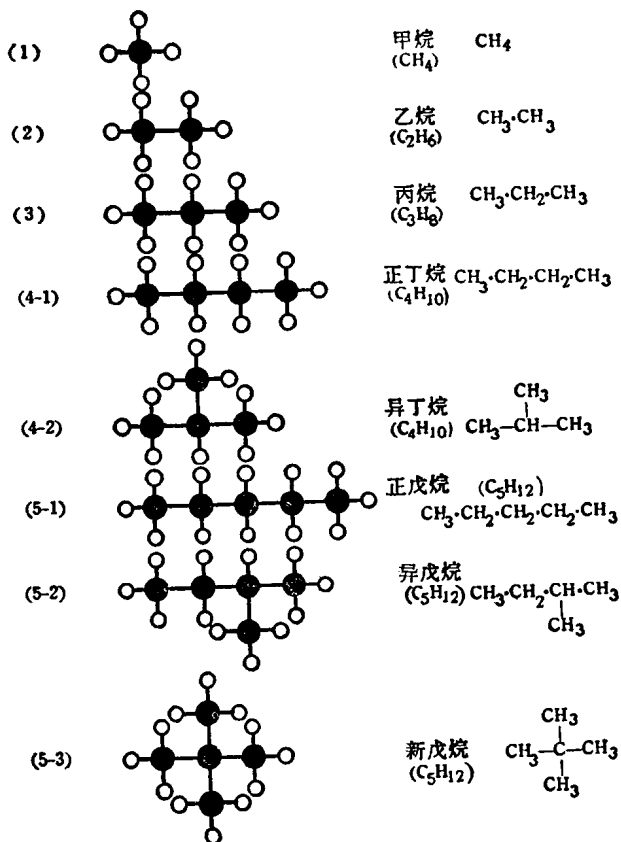
现在石油化学已经使原来化学工业的基础发生动摇,石油化学的新产品正象“天方夜谭”里神话一样,一段一段地不断涌现出来。不但过去依靠煤、植物等资源所生产出来的许多化学物质都可以用石油或天然气来生产,而且在生产成本和技术经济方面,非通过石油化学无法从事制造的许多新产品,也能更经济而合理地生产出来。目前来自石油化学的各种产品已达三千种以上。

第二章 石油化工的原料系统

石油是一种碳氢化合物

从地中开采出来的石油称为原油。原油因油田或油井不同,不但色泽(从混浊的黑褐色到透明的绿黄色)和嗅味(从含硫成分多并放出恶臭的到具有芳香性的)有所不同,而且粘度和比重亦有显著差异。

通常并不直接使用原油,必须经过适当的提炼过程,制



第 2 图 烷属烴碳氢化合物的结构图解

成具有一定质量和规格的石油产品后，才能使用。如制成車用汽油、航空汽油、噴气式飞机燃料、煤油、柴油、重油等。

尽管原油或石油产品的性质和状态不相同，但同属于碳氢化合物（中文简称“烴”）則毫无例外。也就是說，石油是由碳原子（C）和氢原子（H）結合而成的。

在碳氢化合物构造中最为简单的，是1个碳原子和4个氢原子結合而成的甲烷（ CH_4 ）。其次是2个碳和6个氢結合成的乙烷（ C_2H_6 ）。再次是3个碳和8个氢結合成的丙烷（ C_3H_8 ）。还有4个碳和10个氢結合成的丁烷（ C_4H_{10} ）。这些碳氢化合物在常温常压下都是气体（如第2图）。

碳原子达5个以上时，則成为液体。如汽油、輕油、重油等液体，其碳原子都在5~15个之間。如果碳原子在16~40之間，則形成象石蜡那样的固体。

碳氢化合物中所含的碳原子（C）数与氢原子（H）数以及这两种原子的結構是多种多样，极其复杂的，其种类达数千万乃至数十亿。例如当碳原子为25个时，其結構就有36,797,588种之多。当碳原子为40个时，其結構更达到了天文数字（62,491,178,805,831）。

尽管如此，碳氢化合物中的碳原子和氢原子之間的比例是一定的。如第2图的甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷，其碳原子和氢原子都是按照 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 这一公式的比例而构成的。按照这一公式結合的碳氢化合物称之为飽和碳氢化合物或烷属烴（简称烷烴）。通常所說的固体石蜡，是一种 $\text{C}_{19}\text{H}_{40} \sim \text{C}_{36}\text{H}_{74}$ 的碳氢化合物。

烯烴气体是石油化工的直接原料

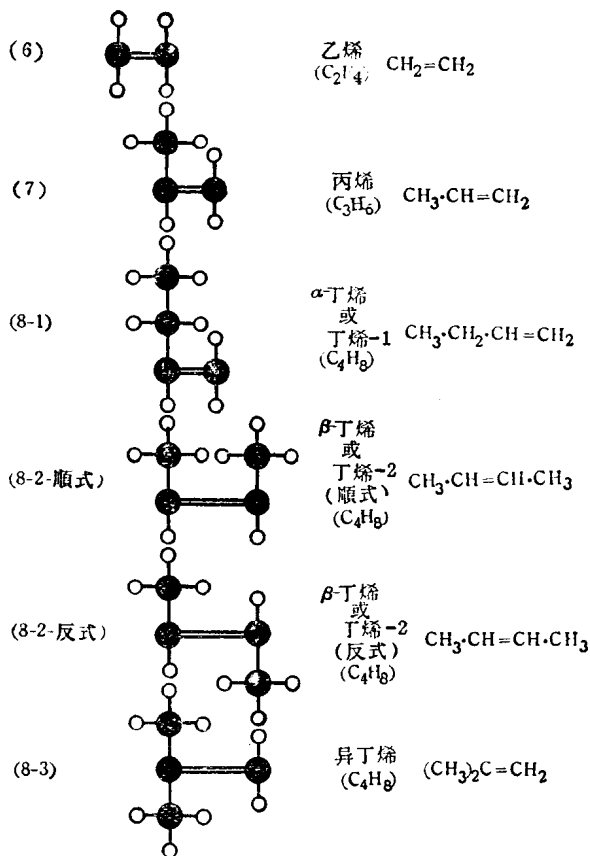
在碳氢化合物中，也有氢原子数較少，而是按 C_nH_{2n} 这

一公式結合成的所謂烯烴碳氫化合物（簡稱單烯烴）。乙烯、丙烯、丁烯就是其中的代表。乙烯和丙烯僅各有一種結構，但丁烯則有不同的四種結構（第3圖）。

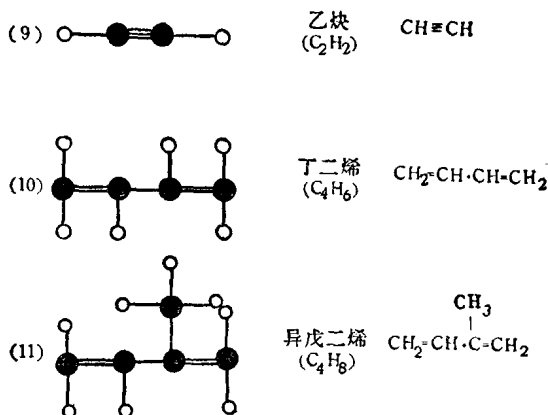
圖中所示六種結構的物质，在常溫常壓下均為氣體。從圖中可以看出，無論哪種結構，其碳原子間都具有一個雙鍵結合，這是與烷烴碳氫化合物不同的地方。所謂雙鍵結合，就等於說因為碳原子沒有結合的對象，只好暫時伸出兩隻手來維系着，如果結合的對象一旦出現，用一隻手就能立即和它結合起來。這在化學上，就意味着對其他物质具有強烈的反應性能。也就是說，這種烯烴碳氫化合物，不論其本身聚合或與其他物质化合都比較容易，故能成為石油化工的中心原料，這是可以理解的。特別是乙烯，在石油化工原料中占着極重要的地位，歐美的石油化學也罷，日本的石油化學也罷，首先都是從乙烯發展起來的。最近在石油化學中為大家所矚目的聚丙烯，不外是（7）式丙烯的聚合體。（8—1）、（8—2—順式）、（8—2—反式）這三種形式的丁烯統稱為正丁烯，都是丁二烯的重要原料。而（8—3）式的異丁烯却是異丁橡膠的原料。

在碳氫化合物中，也還有氫原子數比烯烴的氫原子數更少，而是按 C_nH_{2n-2} 這一公式結合成的所謂炔烴碳氫化合物（簡稱炔烴）和二烯烴。前者如乙炔，後者如丁二烯與異戊二烯都是其中的代表（第4圖）。

以上所述的烯烴、炔烴和二烯烴都是不飽和的碳氫化合物，與前述的甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等飽和碳氫化合物合併在一起，統稱為脂肪族碳氫化合物，而苯、甲苯、二甲苯等則稱為芳香族碳氫化合物。所有上述這些碳氫化合物，作為當前石油化工的直接原料，都處於主導的地位。



第 3 图 烯烃的结构图解



第 4 图 乙炔和二烯烃的结构图解

但这里必须指出：不饱和碳氢化合物几乎并不存在于原油或天然气中，而是从石油或天然气的加工过程中生成的。

第 1 表 石油化学工业所利用的几种主要碳氢化合物

		脂肪族碳氢化合物		芳香族碳氢化合物	
碳氢化合物 的类别	饱和碳氢化合物	不饱和碳氢化合物			
	烷 烃 系 C_nH_{2n+2}	烯 烃 系 C_nH_{2n}	炔 烃 及 二 烯 炔 系 C_nH_{2n-2}		
气 体	甲烷 CH_4				
	乙烷 C_2H_6	乙烯 C_2H_4	乙炔 C_2H_2		
	丙烷 C_3H_8	丙烯 C_3H_6			
	丁烷 C_4H_{10}	丁烯 C_4H_8	丁二烯 C_4H_6		
液 体	戊烷 C_5H_{12}		异戊二烯 C_5H_8	苯	C_6H_6
				甲苯	$C_6H_5 \cdot CH_3$
				二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$

現代工業上獲得烯烴這一主要化工原料的途徑有二：處理石油煉制過程中副生氣體；以生成烯烴為目的的脫氫和高溫熱解。

石油煉制及其副產氣體

石油煉制的第一階段為蒸餾，這是把原油的分子按照其分子量和重量加以初步整理，好比把各種大小不同的沙粒從小到大進行分類整理一樣。通過蒸餾工程，把原油分為氣體、汽油、石腦油、煤油、瓦斯油（輕油）、殘渣油（重油）等。其中汽油約占 22%，石腦油約占 8%。隨著汽車運輸和航空事業的發展，對汽油的需要量不斷增大，於是出現了裂解輕油和殘渣油的工藝，以期獲得更多的汽油。這好比把大的沙粒分裂為小的沙粒一樣。至於裂解的方法，通常分為熱裂解和流動床催化裂解兩種。不論採用哪種方法，都可以使收率有顯著增加，但同時也有多量的裂解氣體生成。

此外，由於最初蒸餾出來的石腦油是一種辛烷值低的重質汽油，只要進行重整，也可以獲得辛烷值較高的優質汽油。但在提高辛烷值的重整過程中，也同樣有多量的以氫為主的气体副產物生成。

本來石油煉制的主要目的之一是想從原油中盡量取得更多的優質汽油，而儘可能把裂解或重整過程中副產的气体限制到最低限度。這是因為副產气体除作為自用燃料外，過去並沒有更多的利用價值。但隨著石油化工的發展，此項副產气体已作為化工原料而登上舞台，博得各方面的贊賞。這是由於利用這種副產气体做化工原料，其成本最為低廉。惟此項副產气体究竟能生成多少？能不能大量利用？頗成問題。因為這類副產气体，在裂解時其生成量雖為投入原料的 20%，

在重整时为投入原料的 8%，但如果就全部石油产品而言，其所占比例仍然有限。因此，更想把小规模炼油厂的副产气体作为化工原料来使用，在数量上是不适宜的。只有大规模的炼油厂所生成的气体，除满足其自身燃料以外，还可以按燃料价格大量供应，这才有可能作为化工原料来加以利用。

至于炼油厂具体利用其副产气体的情况，也并不一样。例如，在副产气体中，有把丙烷装入弹式高压气体容器以供市面的，有将丙烯迭合成汽油的，有把丁烷、丁烯经化加工成航空和小轿车用高级汽油的，也有把氢使用于脱硫或加氢的……等等。今后如何扩大其利用范围，如何利用于价值更高的化工产品，还在不断发展中。

以发生烯烃为目的的高温热裂解

从利用炼油过程中所副产的气体来制造化工产品，不论在品种或产量上，都受到一定的限制。这是因为炼油厂的目的在于制造优质的石油制品，而不在于一部分气体的生成。从炼油厂的角度看来，这种副产气体只能作为废气来看待，而利用这种废气为原料的化学工业也只能是属于废物利用工业的范畴。

在炼油厂所副产的气体中，乙烯含量非常少。而乙烯却是石油化工最主要的原料，所有乙烯系制品，不论从重要性或从产量方面言，都是首屈一指。因此，想大量生产乙烯系制品，就得对乙烯的来源多想办法。例如把炼油厂副产气体中所含有的乙烷和丙烷进行热裂解，以补充一部分乙烯来源；又如美国尽量对天然气中的乙烷和丙烷进行利用，或者对液体石油进行高温热裂解，以取得较多的乙烯等等。

使石油裂解获得烯烃的方法，其目的在于生成乙烯，这

与石油炼制时的裂解迥然有异。其温度既高，裂解装置也不同。从直接蒸馏所得的汽油、石脑油直至煤油、轻油、重油为止，都可以广泛地作为热裂解原料来利用。但是，从技术经济的观点上看来，通常多采用低辛烷值的轻质石脑油作为高温热裂解的原料。

用石油分解从其中取得烯烃的方法，在英国一向都很发达。英国帝国化学公司采用开洛格（Kellogg）方法对石脑油进行高度裂解，除以获得乙烯为目的外，并企图利用丙烯及其他气体。意大利的蒙特卡蒂尼公司也是采用这种方法。

至此，石油化学工业才算脱离了废气利用的工业领域，作为真正的石油化工而出现。

天然气是石油化工的重要内容

前节曾经说过，乙烷、丙烷是乙烯生产的主要原料。在美国，存在于天然气中的乙烷、丙烷比石油炼制蒸馏气体中的还多。开采石油时，常有大量气体或全部都是气体冒出来，这就是所谓的天然气。这种天然气的成分，虽因产地或钻井的不同而有显著的差异，但其主要成分则为甲烷，有时还含约7%的乙烷、4%的丙烷、1.5%的丁烷。此外，也有含不少汽油成分、硫化氢、氮等等，可谓千差万别。

但实质上，我们可以把天然气分为两类：专含有甲烷气体的称为干性气体；除甲烷外，还含有乙烷、丙烷、丁烷等气体的称为湿性气体。其中丙烷和丁烷用低压即可以液化，这种气体通称为液化石油气（L.P.G.）。有将液化石油气盛入弹式高压气筒中作为家庭用燃料而出售的。但在美国，则如第5图所示，有30%用于化学原料和合成橡胶原料。

甲烷气体，在从前很难处理，充其量仅能作为产地使用