

化学知识丛书 11

石油 化学

胡先庚 王伯英 李佑华 编著



科学出版社

化学知识丛书 11

石油化学

胡先庚 王伯英 李佑华 编著

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书介绍了石油化学的基础知识。从煤化学的发展史开始,讨论了石油炼制原理,石油化学的加工过程,不同的起始原料来源,八大基础原料的制法,合成材料及其原料来源,甲烷系、乙烯系、乙炔系、丙烯系、丁烯系、芳香烃系产品。此外,对石油化学的环境保护与综合利用,国外石油化学工业的发展历程与展望,也有所介绍。

本书可供从事石油化工的青年工作人员和大专院校的师生参考,也可供具有中等文化程度的广大读者阅读。

化 学 知 识 丛 书 11

石 油 化 学

胡先庚 王伯英 李佑华 编著

责任编辑 王玉生 刘胜利

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年1月第 一 版 开本: 787×1092 1/32
1987年1月第一次印刷 印张: 8 1/2
印数: 0001—2,000 字数: 208,000

统一书号: 13031·3202

本社书号: 4377·13—4

定价: 1.70 元

目 录

一	从煤化学到石油化学	1
	1. 煤化学	1
	2. 石油化学	10
	3. 化学工业的生力军	16
	4. 世界石油化学工业概况	21
二	工业的血液——石油	25
	1. 石油的用途	25
	2. 石油的面貌	27
	3. 石油的性质	28
	4. 石油的利用	30
	5. 石油是怎样生成的	34
	6. 石油的地质年龄和分布状况	40
三	石油化学与炼油加工	43
	1. 石油化学基本知识	43
	2. 石油炼制与炼油过程	55
	3. 石油化学的加工过程	68
四	原料来源	79
	1. 起始原料	79
	2. 原油及其加工所得液态烃	80
	3. 气态烃	87
	4. 选择适宜的原料来源	90
五	石油化学的基础原料与基本有机原料	92
	1. 八大基础原料	92
	2. 十四种基本有机原料	94

六	烯烃——乙烯、丙烯、丁二烯	102
	1. 乙烯生产史话	103
	2. 裂解法制烯烃	107
	3. 裂解气分离制乙烯与丙烯	121
	4. 丁二烯和异戊二烯的不同来路	129
七	制造合成材料的三大原料——苯、甲苯、二甲苯	132
	1. 石油烃的催化重整	133
	2. 石油烃的裂解	135
	3. 芳烃的分离	137
	4. 脱烷基制苯和甲苯歧化制苯及二甲苯	139
八	石油乙炔与石油萘	140
	1. 石油乙炔	140
	2. 石油萘	145
九	三大合成材料	148
	1. 合成纤维	148
	2. 合成树脂和塑料	155
	3. 合成橡胶	166
十	最重要的基本有机产品	179
	1. 甲烷、乙炔系产品	179
	2. 乙烯系产品	193
	3. 丙烯系产品	201
	4. 丁烯系产品	206
	5. 芳香烃系产品	210
十一	石油化学工业的综合利用	217
	1. 历史的回顾	217
	2. 合成洗涤剂	219
	3. 石油蛋白与微生物	220
	4. 合成纸和合成木材	221
	5. 其他石油化学工业产品	222
	6. 30万吨乙烯能做什么	224

十二	环境保护和安全生产	227
1.	保护大气	228
2.	保护水源	231
3.	不可忽视的石油化学废渣	236
4.	保护环境, 增进健康	237
5.	治理“三废”, 造福人类	239
6.	安全生产, 防火、防爆、防毒	245
十三	国外石油化学工业的发展历程	251
1.	美国是石油化学工业发展最早的国家——从建立石油化学中心谈起	251
2.	日本是石油化学工业发展最快的国家——从引进与独创相结合谈起	254
3.	美国的石油化学工业概貌	256
4.	国外石油化学工业科研、生产重大成就	259
十四	石油化学工业的前景	265
1.	保持较快速度, 继续发展	265
2.	原料来源有改变, 仍以油气为主	269
3.	使用新的科学技术	276
4.	煤化学日益重要, 合成气化学未可估量	279
5.	石油化学工业前景预测	285

一 从煤化学到石油化学

石油化学是最近五、六十年才迅速发展起来的。这以前，煤化学居于重要地位。今天，石油化学的重要地位非常突出，但它的许多技术成就却是借助于煤化学才取得的。可以说，石油化学同煤化学有不解之缘。

1. 煤化学

(1) 史 话

煤是人们取暖、烧饭不可缺少的燃料，是工业交通的重要原料和燃料，因而被誉为“黑色金子”。

我国人民，两千年前已经知道用煤来熬盐、烧制陶器。西汉初期开始用煤炼铁。西欧最早的炼铁国家要算英国，但也不过起源于十六世纪。元朝初年，意大利人马可·孛罗在我国看到民间利用煤的情况甚为惊讶，特意把中国人在这方面的成就写入他的《东方见闻录》中。十六世纪中叶，明朝宋应星的《天工开物》一书中，谈到我国当时用煤烧石灰、砖瓦以及冶炼金属的情景。煤在这里，一方面起燃料的作用，使金属升温达到熔点、化成液态，以利反应的进行；另一方面也扮演还原剂的角色，把金属从矿物中还原出来。总之，我们的祖先在创造华夏文明的过程中，早已实际认识到了煤的某些化学作用。

在国外，煤作为化学工业的原料肇始于十八世纪。德国的煤焦油工业在历史上负有盛名。煤炼焦得到的大量副产品煤焦油，是上一个世纪生产染料的主要原料来源，也是生产医疗药物的重要原料。德国的煤炭资源丰富异常，鲁尔的煤铁工业因此发展起来。在雄厚的煤炭工业基础上形成了煤气制造业，并将副产品合成氨加工为硫酸铵肥料。但是真正的合成氨肥料工业，即以氮、氢为原料的第一个高压法合成氨工厂，直到1913年才建成投产。原因之一是这以前还没有创造出能耐300大气压的材料和设备；另一原因是技术理论还没有建立起来。

十九世纪，德国的两位著名化学家维勒和李比希，深入



图1-1 德国化学家李比希

研究了煤化学，为发展煤化工提供了理论基础。维勒用人工方法合成了第一个有机化合物——尿素。李比希的高徒凯库勒（图1-2）创建了有机化合物的结构学说，如今仍在继续应用的苯的结构式(c1ccccc1)，就是他最初提出的。李比希

的另一个学生化学家霍夫曼，1843年又从煤焦油中提取出苯胺。苯胺是随后合成有机染料的重要中间体。但发明苯胺还有霍夫曼的一名青年学生帕金的功劳，而且这其中还穿插有一段他无意中合成染料的轶事。

那是十九世纪的事。欧洲疟疾流行，英国苦于没有治疗此病的特效药。当时人们已经知道从金鸡纳树中提取的奎宁很奏效，但限于资源，药价奇贵。这时正值霍夫曼（图1-3）在英国讲学。他认为可以把苯胺的衍



图1-2 化学家凯库勒



图1-3 化学家霍夫曼

生物加以氧化，从而获得这种济世良药，并把试验工作交给一位年方十八的英国学生——帕金。帕金老老实实地按老师拟订的合成技术方案，用氧化剂重铬酸钾和硫酸对煤焦油中提取的苯胺进行氧化。不料所得黑色生成物不是奎宁，而是

一种加酒精反应能生成紫红颜色的东西。帕金想到，颜色这么鲜艳的化合物，纵使不能治疟疾，难道不可以用来染衣物？新的染料试验从此开始，果然得到了满意的结果。所染衣服不仅美观耐晒，而且色泽经久不败。合成染料的第一项专利从此产生，因而树起苯胺染料工业的第一块里程碑。

稍后，霍夫曼又同另外一些化学家围绕煤焦油及其分离产物进行了一系列深入研究，进一步创造出许多其它颜色的染料，如茜素、苯胺青莲、洋红、靛蓝等。煤焦油染料化学的基础更加牢固了。他们不断探索研究，进一步发展煤化学，先后利用煤焦油副产品合成药物、香料、杀菌剂、化妆品等，开创了制药工业和香料工业的新天地。煤化学工业一马当先，为尔后发达的德国化学工业莫立起坚固的基石。

(2) 化学利用

煤炭的结构怎样？除碳以外还含有什么东西？化学家终于揭穿了这些秘密。原来它是一所结构非常复杂的有机宝库。用煤做原料，采用不同的化学加工方法能生产出成千上万种产品。

煤化学是从煤炼焦开始的。炼焦所得焦炭可供冶金工业做还原剂，及生产乙炔、氰氨基钙、二硫化碳、电极等的反应剂。焦炭也是城市煤气工业的重要原料。煤炼焦时还副产煤气和煤焦油，从中可以提取一系列化工产品。煤也可直接进行化学加工，如制半水煤气以生产合成氨；由煤的热加工以生产碳素材料（铅笔芯、干电池阳极、电机用电刷和人造石墨电极等）。煤的化工利用，主要是通过煤炼焦并回收焦化产品及煤的气化而实现的。

焦化产品是有机化工原料的一大来源，从中能提取成百

上千种化合物：苯类、酚类和萘等。它们是医药、农药、合成纤维、合成橡胶、塑料等工业部门的重要原料。从图1-4加工煤焦油所得轻油、酚油、萘油、洗油、蒽油和沥青的用途，便可知其梗概。

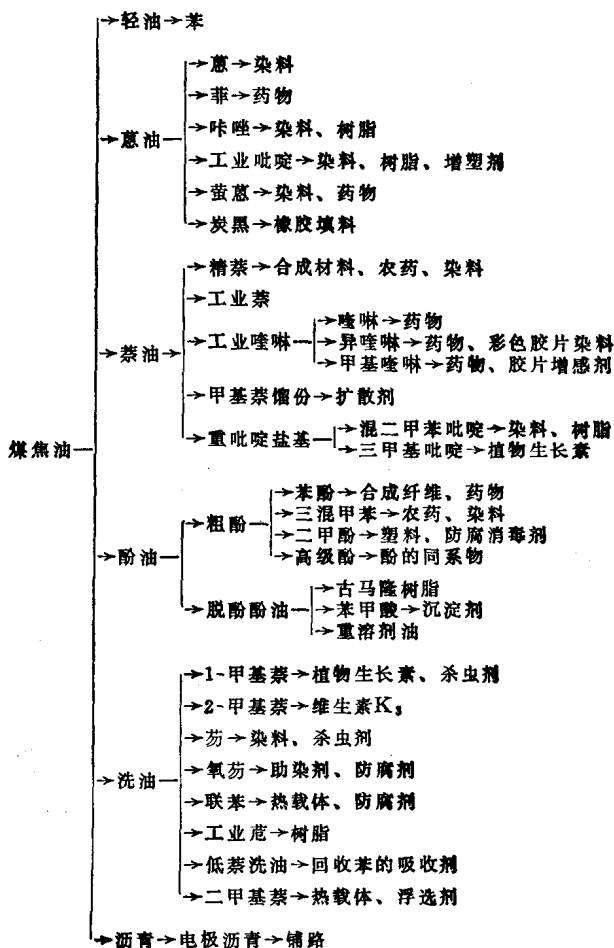


图1-4 煤焦油的用途

(3) 炼焦过程与焦化产品

炼焦是怎么一个过程呢？那是把煤放在炼焦炉的炭化室里进行高温热分解，在生成焦炭的同时，还生成一定量的气态产物和液态产物。后者在高温下也以气态形式从炼焦炉出来。这些气态产物统称为“荒煤气”，其中除水蒸气外，还含有焦油蒸气、粗苯、氨、硫化氢、氰化物、萘和轻吡啶等。荒煤气再经冷凝、冷却、吸收、净化等处理，就能分别得到煤焦油、硫酸铵（或氨水）、轻吡啶、粗苯、硫磺之类焦化产品；而煤焦油和粗苯经进一步精制处理，便可得到酚、萘、蒽、苯等有机化工原料。荒煤气是一种组成很复杂的混合气体，已查明其成分有500多种物质，其中能工业化生产的也在180种以上。

什么叫焦炉煤气呢？那是经过回收焦油、氨、粗苯并除去了硫化氢杂质的煤气。其中主要含氢气（50—60%）、甲烷（20—30%）、一氧化碳（4—8%）、乙烯（2—2.5%）、二氧化碳（1—3%）、氮气（5—8%）和氧气（0.1—0.6%），可将其送到化工厂进行综合利用：制造合成氨，提取乙烯（可进而加工为聚乙烯、乙丙橡胶、乙基苯、乙醇、二氯乙烷及环氧乙烷等），分离甲烷（进而制造乙炔、氢氰酸、炭黑等）。综合加工荒煤气所能得到的产品见图1-5。

煤焦油非常有用，这种黑色粘稠状液体是上万种有机化合物所组成的混合物。但是目前能从中鉴定出来的不过四、五百种。我国已能从煤焦油生产一百多种物质。煤焦油中最重要的成分是萘，平均含量在10%左右，其它还有蒽、酚、菲、喹啉、吡啶、苊等。酚是生产塑料、合成纤维、染料、农药、医药的重要原料。喹啉主要用作医药工业的制药原料。蒽

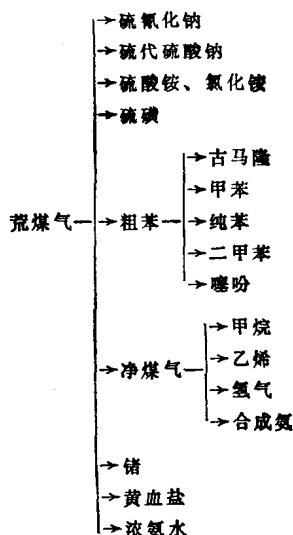


图1-5 综合加工荒煤气所得产品

主要用来生产蒽醌，用以制造媒染染料和还原染料。菲可用于生产合成树脂、农药、防霉剂等。吡啶和茚都是生产染料和农药等不可缺少的原料。对一个发展中国家来说，煤往往是芳香族有机化合物的重要来源。

(4) 煤的气化

煤的气化是煤的化工利用的重要方面。早在本世纪的二十年代，美国就拥有一万二千多家生产煤气的工厂。煤气主要用作燃料，也部分用作合成氨的原料。

煤的气化是令含氧的气体（称为气化剂，如空气、水蒸汽等）通过灼热的煤层，使煤氧化、转化而生成含 H_2 、 CO 等可燃气体的过程。这项工艺在上个世纪初叶即有应用。目前发展了几十种新的气化方法，它们之间所不同的只是煤层所处的状态，如固定床的、流动床的、喷流床的、熔融床的

等。根据所用气化剂的不同，分别得到不同的煤气：

气 化 剂	所 得 煤 气
空 气	空气煤气
空气（主要）+ 水蒸汽	混合煤气
水蒸汽	水煤气
水蒸汽（主要）+ 空气	半水煤气

这四种煤气的组成和发热量都不同。前三种可用作燃料，水煤气又可用于人造石油、有机合成及制甲醇和氢。半水煤气主要用作合成氨的原料。

按发热量的高低，可将煤气分为三类。催化合成的原料煤气是中发热量的煤气，用以生产人造石油、汽油、石蜡、甲醇、氨等产品，也可通过催化甲烷化^①制造天然气代用品。高发热量煤气和低发热量煤气是国外煤炭气化的重点发展方向。高发热量煤气也就是一般所说的管道气或合成天然气，富含甲烷。这种煤气的生产要通过三个步骤：煤炭造气、变换^②、甲烷化，国外还发表了一种十分引人注目的方法——使用碳酸钾作催化剂，由煤炭直接制合成天然气。低发热量煤气可做燃料及动力煤气用于发电。

（5）煤的液化

二次大战期间，德国曾以煤为原料进行液化生产摩托化

-
- ① 甲烷化：一氧化碳和氢气在一定温度下通过催化剂的作用而生成甲烷的过程称为甲烷化。
- ② 变换：即一氧化碳的变换。一氧化碳与水蒸气在一定温度条件下经催化剂而转化为氢气和二氧化碳的过程，称为变换。

部队所需的汽油。

煤的液化，广义说来，包括煤的间接液化法（煤的干馏加氢液化法和煤的合成液化法）及煤的直接液化法（煤的加氢液化法）。所谓干馏加氢液化，是把干馏所得煤焦油通过加氢精制成合成原油，再由后者制取各种芳香烃；而合成液化法则是先将煤气化为水煤气，再在一定温度和压力下借助于催化剂由水煤气制造各种烷烃、烯烃和醇类产品。煤的液化，从狭义讲是指煤的加氢液化，即在高温下对煤加氢，使固态的煤变为液态的合成石油或接近石油组成的液体。这个过程的实质是煤在加氢中发生分解。

由于煤受加氢分解的程度不同，生成的液化产品就不一样。高度加氢分解，是制造合成液体燃料的方法。这样制得的合成液体燃料，再经蒸馏加工，即得汽油、喷气燃料等。低度加氢分解，可由煤生产合成原料、粘结剂和炭素材料。低度加氢的方法很多，例如，其中有一种是将粉碎的煤与煤焦油系溶剂混合成糊状体，再行加氢发生热溶解，从而制得沥青状的液化煤。这种液化煤的发热量很高，可直接用作燃料；也可用以进行二次加氢进而产生柴油、高辛烷值汽油等。

为什么要对煤加氢呢？因为煤与油相比，含氢量较少。一般说来，煤的氢碳比（H:C）为0.8:1（原子），而油的氢碳比却为1.8:1，后者的氢碳比高得多。要将煤转变成液体燃料，就必须对煤的氢碳比加以调整，为此可以采用加氢法。

煤的加氢大致可分为两类，一是将煤直接加氢，煤在适当的烃类溶剂中，以高度分散的固体形式，或者以液体萃取物的形式进行加氢；另一种方法是先将煤热解，使煤结构破坏，析出挥发物（并得到含碳较高的半焦），冷凝下来的焦油产品再进一步加氢而得到液体燃料。

二次世界大战时，德国首先采用高压加氢方法，从煤直接制造合成液体燃料，其最终产品为航空汽油、车用燃料、柴油及重质燃料油。虽然此法当时已达到工业化生产水平，每年可制得液体燃料500万吨，但由于操作压力太高（约350—700大气压），在经济上还不能与石油产品的生产相竞争。

近十多年来，美国在用煤制液体燃料方面的研究进展较大，采用比较缓和的中压加氢条件，并同时引进石油化工中先进的加工手段和精制手段。煤不完全液化法，综合利用半焦及气体产品，有利于大大降低成本，这样可能使煤的加氢成为一种经济的加工方法。

2. 石油化学

当前，世界所消耗的原油，虽只约有3%用以生产石油化工产品，但有机化工产品，绝大部分都来自石油，占总量的90—95%。可见，石油在化学工业中占有举足轻重的地位。

（1）我国古代对石油的认识和利用

早在公元前十—到八世纪，我国《易经》中就记载有“泽中有火”，这是对水面上燃烧现象的认识。到秦汉时期，在今陕西延安一带，发现了水面上有可燃烧的液体——石油，并“接取用之”，开始了应用石油的历史。不过，当时把石油称作“肥”（“水上有肥”）。汉朝时又在今甘肃酒泉流出的泉水中发现了石油，这孕育了后来玉门油矿的开发。地方志中有“燃之极明”，不可食，某人谓之“石漆”的记载。这“石漆”就是今天的“石油”。有趣的是，居民

还发现这种石漆“膏车甚佳”，也就是用石油来润滑车辆了。但石油一词最早是出现在北宋（公元1031—1095年）沈括的《梦溪笔谈》中。

对于天然气，从西汉（公元前206—公元25年）《蜀都赋》记载四川“火井”的情况（人们把天然气井称为火井），以及《汉魏丛书》中用天然气煮盐的记述来看，都说明我国比西欧的发现早得多。

从几十种记载石油和天然气的古书中可知，我国古代所发现的产气地区遍及陕西、甘肃、新疆、四川、台湾等八、九个省。特别要提到的是古代劳动人民为取气而创造的深度钻井技术。对此，国际壳牌石油有限公司1959年在《石油手册》中承认，中国于公元1100年就已钻成1066.8米的深井（图1-6）。而苏联钻成的第一口井是在公元1863年，美国为1859年（井深只21.2米），都比我国晚了几百年。

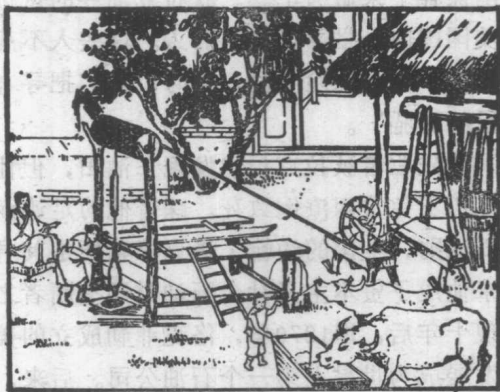


图1-6 我国古代的凿井情景

（2）油田的发现

石油，分布在世界的许多地方。人类在征服自然的实践