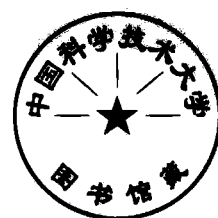


国外石油化工

1. 综述部分



上海科学技术情报研究所



国外石油化工

1. 综述部分

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海东方红印刷厂印刷

**

1971年12月出版

代号: 1634041 定价: 0.30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。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

备战、备荒、为人民。

前 言

随着三大合成材料迅速发展,石油化学工业已经成为国民经济中的重要部门之一。

我国有着丰富的石油资源。在光辉的毛泽东思想照耀下,我国的石油和石油化学工业正在一日千里地迅猛发展。在毛主席关于“工业学大庆”的光辉指示下,大庆式的油田和石油化工厂已在全国遍地开花。

遵照伟大领袖毛主席“独立自主、自力更生”和“知彼知己,百战不殆”,“洋为中用”的教导,我们在上海市化工局、纺织局、轻工业局、手工业局革委会大力支持下,由高桥化工厂、燎原化工厂、上海试剂总厂、上海助剂厂、超声波仪器厂、石油化学研究所、合成树脂研究所、合成纤维研究所、上海化工研究院、日用化学工业研究所、华东化工学院、化工三校、复旦大学、华东师大、上海外国语学院、上海图书馆的革命同志参加,搜集了近三年的国外石油化工方面的部分资料,汇总成《国外石油化工》出版,内容共分八册:1. 综述;2. 裂解;3. 分离;4. 乙烯;5. 丙烯;6. 丁烯与丁二烯;7. 芳烃;8. 其他。将陆续提供给我国奋战在石油化工战线上的广大工人、革命干部和革命技术人员,为在赶超世界先进水平中作参考。

由于我们对毛主席著作认真学习得不够,水平有限,在编写过程中肯定会有缺点错误,希同志们加以指正。

上海科学技术情报研究所

1971年12月

一、概 况

石油化学工业是从五十年代初才迅速发展起来的。它在国民经济、尖端技术和国防建设中起着重要的作用。所谓石油化学工业,就是以石油、天然气为原料,通过裂解和分离等化学工艺,生产甲烷、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、萘、乙炔等化工基础原料的工业。这些基础原料再经进一步加工合成醇、醛、酮、酸等各种基本化工产品,就能广泛地应用于生产合成塑料、合成橡胶、合成纤维、合成洗涤剂、化肥、农药、医药、染料等。

国外石油化工已有近六十年的历史。1914年,德国开始用石油来生产硝基甲苯。1918年,美国有了第一个石油化工生产装置,用石油炼制汽油时的副产品丙烯加水合成有机溶剂异丙醇。后又利用天然气中的乙烷裂解制造乙烯,并进一步合成二氯乙烷、氯乙醇、环氧乙烷等。

第二次世界大战以后,以美国为首的帝国主义国家一些石油垄断财团,为了攫取高额利润,对亚非拉地区进行疯狂的掠夺和惊人的剥削。它们纷纷用资源丰富和价格低廉的石油和天然气取代煤和农副产品,作为发展化学工业的基础原料,并竞相发展石油化学工业。五十年代初,美国的化工原料(特别是基本有机化工原料)就已开始转向石油和天然气,并使石油化工自成系统。英国、西德和日本也先后从1950年、1953年和1955年开始发展石油化学工业。到六十年代末,一些主要的资本主义国家都已从煤系原料转向石油系原料,使石油化工和三大合成材料融为一体,并逐步向企业联合化、装置大型化、生产自动化、产品综合化、运输管道化发展。

目前,国外石油化工的发展速度已超过化学工业和整个工业部门的平均发展速度。1968年,国外石油化工产品产量为9,600万吨。据报道,预计到1980年将超过3亿吨,到2000年将达10亿吨左右。

现在国外一般以乙烯产量来衡量石油化工的水平。到1970年止美国的乙烯产量虽仍占第一位,约727.2万吨,但是随着美国经济危机的加深以及资本主义国家的相互竞争,它从1955年起就逐渐失去其霸主地位。如它在世界乙烯总产量中所占的比例,已从1955年的87%下降到1970年的50%以下。

日本的石油化工起步比美国和西德要晚,但是,作为日本军国主义经济基础的日本垄断资本,在美帝国主义扶植下,愈来愈猖狂地对外进行经济掠夺和扩张,因此,它的发展速度在资本主义国家中要算是最快的。它的乙烯产量,1960年为7.8万吨;1965年超过西德而仅次于美国,达77.7万吨;1970年达243万吨。

在西欧,乙烯产量以西德为最高。1970年,西德、意大利和法国的产量分别为200万吨、90万吨和65万吨。英国在西欧国家中石油化工发展最早,乙烯产量在1960年就已超过50万吨,当时仅次于美国而居第二位。但是,这个日益衰落的老牌帝国主义国家,乙烯产量到1970年才达100万吨。

苏联的石油化工是从1955年开始发展的。尽管苏修与美帝勾结,妄图瓜分世界,拚命鼓吹要发展石油化工,投资也增加了20多倍,但其乙烯产量到1970年也不过只有140万吨左右。

表 1. 1960~1970 年六个资本主义国家乙烯产量

(单位:万吨)

国 别	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970*
日 本	7.8	10.7	23.2	34.6	50.5	77.7	106.5	136.8	179.3	239.4	243
美 国	247	256	284.5	340	391.5	433	480	507.5	563.5	681.8	727.2
法 国	8.2	8.8	12.7	15.3	17.7	22.4	27.6	37.6	53.4	76	65
西 德	22.8	27.3	38.7	44.6	60	69.4	89.2	222.8	150	193.3	200
意 大 利	—	12.4	16.6	20.1	23	35.2	47.8	54.4	65	—	90
英 国	—	—	—	—	50	52.9	57.1	63.8	69.1	87.5	100

* 预计产量。

二、国外石油化工的动向

(1) 化学工业基础原料由煤系转向石油系:

在 1950 年以前,化学工业主要以无机矿物、农、林副产品及煤为原料。五十年代,一些资本主义国家的垄断资本财团,为了追求高额利润,竞相发展石油化学工业,使化工原料(特别是基本有机化工原料)迅速转向石油和天然气方面。因此,化工原料的结构发生了显著的变化:煤、农、林副产品的比重逐渐下降,石油及天然气的比重不断上升。如日本苯的来源,1960 年来自煤焦油的占 88.9%,来自石油的只占 11.1%;到 1968 年来自煤焦油的苯已下降到 37.5%,来自石油的苯却上升到 62.5%。又如日本丙酮的生产,1958 年还以粮食发酵法为主,但到 1966 年已 100% 来自于石油化工。西德的有机化工产品在五十年代后期还以煤系原料为主,如 1957 年煤系原料占 77%,石油系占 23%;但到 1967 年煤系原料只占 12%,石油系占 88%。美国化工原料结构的转换情况也和日本及西欧诸国相似。其有机化工产品的原料,在四十年代末,石油、天然气和煤、农、林副产品之间的比例各占一半左右;到五十年代后期,石油系原料就占 80% 以上;进入六十年代后,石油系原料达 95% 左右。美国石油化工产品占化工产品总产量的比例,在五十年代中期还是 24%;到六十年代就超过 60%。

到六十年代末,采用石油系原料的有机化工产品在全有机化工产品中所占的比例,美国为 95%,西德为 88%,日本和英国各约占 80%。由于化工原料结构向石油化工迅速转移,使化学工业的重心由无机转为有机。目前,在化工产品产量中,有机化工产品产量的比重,美国为 65%,日本为 71%,西德超过 80%。目前,石油化工产品品种已增加到 5,000 多种,主要的约 60~70 种。因此,石油化学工业已成为现代化学工业的主要原料基础。

1965 年,资本主义世界用作化工原料的石油和天然气的数量为 6,500 万吨,占石油总消费量的 2.5%;1970 年约为 15,000 万吨,占 4.8%。所以,以石油化工为原料基础,是有很大的潜力的。石油化工产品成本比其它原料制得的相应产品为低。例如,在氯乙烯和醋酸乙烯单体合成法中,采用石油制得的乙炔代替电石乙炔,前者的成本仅为后者的一半。又如乙烯,从焦炉气中生产,每吨焦煤只能得 5 公斤;而从石油裂解制取,一吨石油可得乙烯 200 多公斤。再如工业酒精、丙醇等,过去用农副产品发酵制取,不仅成本高,且原料供应不足。如用石油系原料生产,可减少投资,降低成本。现在国外酒精的生产已完全采用了石油系原料。

(2) 石油化工和三大合成材料融为一体:

目前国外三大合成材料的原料已几乎全部来自石油化工。在合成塑料中,聚烯烃、聚氯乙烯和聚苯乙烯三大品种就是以乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、苯等作为单体或单体原料。1970年美国此三大品种的产量为683.5万吨,占塑料总产量的四分之三,而此三大品种以石油系为原料者占95%。聚氯乙烯的单体氯乙烯,五十年代基本上还以电石乙炔为主要原料,到了六十年代就逐步转向石油化工。特别是氧氯化法工业化以后,新厂的建立就大都用石油乙烯为原料了。1964年日本氯乙烯产量以石油系为原料者仅占8%,1969年就增至56%,预计1971年要占96%。在合成橡胶中,主要单体和单体原料是丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、异丁烯、氯丁二烯、丙烯腈、乙烯和丙烯等。除氯丁二烯还有少量来自电石乙炔外,其它单体几乎全部来自石油。今后,制造氯丁二烯的单体原料电石乙炔也将被丁二烯代替。1969年,美国合成橡胶产量近230万吨,以石油系为原料者占90%。最近,国外还出现了用石油裂解后所得的混合四碳馏份不经分离就作为合成橡胶的单体,制成了商品名称叫“阿尔芬”(Alfin)的橡胶。在合成纤维工业中,以日本为例,1960年采用石油系原料者只占19%,到1966年就上升到68%。其中聚酰胺纤维的单体二元胺和二元酸等,1960年采用石油系原料者占11%,到1966年就上升到53%。聚丙烯腈纤维的单体丙烯腈,1960年还全部以电石为原料,到1967年已完全由丙烯氨氧化法来制取。维尼纶的单体醋酸乙烯,1967年还全部用电石乙炔法生产,1969年已有15%来源于乙烯,预计1972年乙烯法所占的比重将占53%。

(3) 生产规模进一步扩大:

随着资本主义国家垄断资本的进一步集中,各石油垄断财团为了攫取更大的利润,近年来,它们的石油化学工业出现了“企业联合化”、“装置大型化”、“产品综合化”、“运输管道化”、“生产自动化”等动向,简介如下:

“企业联合化”

六十年代,主要资本主义国家出现了石油化工与其它工业部门间跨行业的联合企业。如日本的“综合石油化工中心”,实际上是生产各种合成塑料、合成橡胶、合成纤维、合成洗涤剂,有机原料以及合成氨和硫酸等产品的化学工业基地。这种石油化学工业基地,还与炼油、电力和钢铁等工业实行一定程度的联合。日本的丸善石油化学工业公司就是一个包括石油化工、炼油和电力的跨行业联合企业。1970年日本已有18个“综合石油化工中心”。美国潘斯公司对炼油-石油化工联合企业所生产的燃料油和石油化工产品,与单独生产燃料油和石油化工产品的单一企业作了经济比较。在投资和产量大致相同的条件下,炼油-石油化工联合企业的投资回收率是11.1%,而各自独立的企业,其投资回收率分别是10.2%和5.3%。在联合企业中,副产品、废热、废气、废液和废渣还能加以利用,并可减少污染。如生产乙烯时副产的丁烯、异丁烯等就是炼制高辛烷值汽油的良好添加剂的原料。反过来,炼制汽油时副产的丙烯和芳烃又是石油化工的基础原料。以美国为例,70%的苯、100%的乙苯、100%的邻二甲苯和对二甲苯均从炼油厂中得到。炼油厂催化裂化回收的丙烯也占了总产量的52%。炼油厂生产的乙烯虽然还不到10%,但也将会成为乙烯的主要来源。美国杜邦化学公司已在拟订建立石油化工-炼油的联合企业。又如美国壳牌石油公司在得克萨斯州新建的炼油厂已包括有年产4.5万吨的乙烯装置。美国菲利浦石油公司自从附设石油化工生产后,1968年基本石油化工产品年产量达1990百万磅和335百万加仑;三大合成材料年产量

达 840 百万磅;同时还生产 250 多种高纯度特种化学品。该石油公司还配备有塑料加工厂, 出厂成品有管状塑料、薄膜、包装材料、塑料瓶、塑料容器等。六十年代, 化学工业在石油公司中的发展比在化学公司中的发展更迅速。1969 年美国石油化工产品产值为 20 亿美元, 其中石油公司就占了 70%。

“装置大型化”

近年来, 国外石油化工厂单元装置的规模越来越大。以生产乙烯的单元装置为例, 美国五十年代年产 5 万吨左右, 最大规模年产 10 万吨。到六十年代末, 世界最大规模的年产已达 45 万吨, 一般的设计规模为年产 30 万吨。又如以生产合成氨的单元装置为例, 合成氨从 1913 年开始研制, 大约花了 20 年时间才出现年产 6,000 吨的装置, 到 1958 年年产已达 7.5~9 万吨; 六十年代, 就出现了 40 多个年产在 18 万吨以上的工厂。其中有的已达 45 万吨。据报道, 年产 60~90 万吨的合成氨工厂, 年产 60~90 万吨乙烯工厂(甚至超过 100 万吨)、60 万吨的甲醇工厂、45 万吨的氯乙烯工厂、34 万吨的低密度聚乙烯工厂、31.5 万吨的苯乙烯工厂、22.5 万吨的异丙苯工厂等也即将动工。

目前, 国外最大的已投入正常运转的生产乙烯单元装置是英国帝国化学公司的第五号装置。该装置于 1968 年建成, 投资为 1,500 万英镑。每年裂解石脑油 220 万吨, 年产乙烯 45 万吨(纯度 99.9%)、丙烯 18 万吨(纯度 99%)。副产品有氢气尾气(纯度 80%)、甲烷尾气(纯度 95%)、商品丙烷、丁二烯和丁烯的混合物; 苯、甲苯、二甲苯等芳烃混合物、液态燃料(用于本装置)。整个装置有 20 台短停留时间的热裂解炉。其中 18 台裂解石脑油, 2 台处理返料乙烷。炉子成对地排列, 管子用离心浇铸的 25Cr-20Ni (HK 40) 钢材。产生的烯烃用以制造环氧乙烷、乙二醇、正丁醇、聚乙烯、聚丙烯、合成纤维等。该装置的蒸馏塔高达 80 米以上, 冷却塔高达 60 多米, 中心直径约 72 米。整个装置有 3,000 多个控制回路, 以调节温度和压力。热裂解部分用计算机控制。美国联合碳化物公司在得克萨斯城建造了年产乙烯 54 万吨的大型装置。由于设备庞大, 安装不可能用一般方法进行。如装配二座直径 3.9 米、高 71 米的精馏塔, 是把每段 3 米高的塔身采用逐段焊接的办法完成的。每一段重量有 18 吨。下面基础段的壁厚达 50 毫米。日本已建造了 9 套年产 30 万吨乙烯的装置。1970~1971 年所新建的大型乙烯生产装置完成后, 资本主义国家将计有 28 个大型乙烯生产装置。其中美国 9 个, 日本 6 个, 西德 4 个, 英国、意大利、荷兰和比利时各 2 个, 法国 1 个。据称, 西德巴登苯胺公司在鲁特威克斯契夫脱正新建一个规模将近 60 万吨/年的乙烯生产装置。

装置大型化, 在资本主义国家里, 是垄断资本为了攫取利润而盲目发展的。应该看到, 大型化不能很快适应日新月异的工艺变革, 又造成了化工设备的设计、安装和维修上的困难。现在, 国外有人认为在 4.5~22.5 万吨/年规模时乙烯生产成本可以大幅度下降。规模增大至 45 万吨/年时, 成本下降幅度逐步减少。以 45 万吨/年和 4.5 万吨/年的规模相比, 乙烯成本可降低一半。如再扩大则成本下降就不多了。

“产品综合化”

国外石油化工企业经营的范围趋向于从单一品种过渡到多种经营, 以提高原料的综合利用率, 尽量把所有的主要产品和副产品都放在一个工厂内加工。据估计, 裂解石脑油时, 每生产 1 吨乙烯就同时得到 3 吨副产品。如这些副产品都能综合利用, 可使每吨乙烯的生产成本从 60 美元降至 40 美元。从裂解制乙烯时副产的碳四馏份中回收丁二烯、异丁烯等,

已成了合成橡胶单体的主要来源。每生产 1 吨乙烯大约可回收 150 公斤丁二烯。日、法和西班牙等国的丁二烯已全部是回收而来。这与脱氢合成法和酒精合成法相比，成本分别要低 20% 和 60%。日本石油化学工业的综合利用大致可分为三个阶段：首先是利用乙烯，其次是逐步解决丙烯、碳四馏分的利用，第三阶段是扩大到从裂解汽油中提取苯等芳香烃类的利用。日本石油化工裂解产物的综合利用率 1960 年是 48.5%，1968 年已增加到 81%。现在还在开展碳五以上的烃类和碳九以上的重质芳烃类的综合利用，并已用于生产异戊二烯合成橡胶和芳杂环耐高温聚合物等方面。又如意大利的蒙特卡蒂尼公司，在意大利的南部海岸新建一个年处理原油 200 万吨的联合企业，全部投资额为 1.6 亿美元，计有 32 个车间，年产合成塑料、合成橡胶、合成纤维、合成氨、尿素、油漆、染料等 70 万吨。所需的化工基础原料，氯气、烧碱、硫酸等无机化合物，也都是利用该企业的副产品、废气、废液和废渣等自给原料，自行生产。再如法国拉克天然气中心，除生产合成塑料等化工产品外，还利用天然气中所含的大量硫化氢和燃烧废气中的二氧化硫制造硫酸和多种有机硫化物。

“运输管道化”

美国石油化工产地主要集中在墨西哥湾沿岸。这个地区乙烯产量占美国总产量的 70%，其所属的各个乙烯生产厂都装有乙烯输送管道。通过这些管道，连接了许多以乙烯为原料的化学工厂。格尔夫管线公司所建的液氨输送管线长达 3,096 公里，并正在新建 1,360 公里液氨输送管线。西欧的一些石油化工产品的输送管线已跨越了国界。西德、荷兰和比利时的石油化工生产中心在 1971 年要建成 725 公里长的乙烯管道。通过管道把生产厂和加工厂彼此相连，进行运输和分配产品。

“生产自动化”

石油化工产品质量要求很高，特别是用于生产三大合成材料的单体时，所用原料的杂质含量要控制在百万分之几的范围内；再加上生产过程中气相反应较多，工艺复杂，装置庞大，需连续测定流量和自动控制。因此，随着石油化工厂规模的扩大，生产自动化的程度也就越高，并由单项自动化走向综合全面自动化。国外的石油化工厂已采用了远距离控制、自动连续分析，电子仪器仪表和电子计算机技术等。出现了可以在“不接触”条件下进行测量、分析的新型仪器（如核磁共振流速计、红外湿度分析仪等）。射流技术已应用于连续生产，如控制燃烧设备等。电子计算机的应用更为广泛。如西欧、日本等国的石油和化学加工厂，有 168 个过程计划采用或已采用电子计算机控制。其中 48 个与炼油厂有关，49 个用于石油化工厂，3 个用于生产操作，8 个用于管道运输，10 个用于乙烯生产装置。美国在研制丙烯双聚制异戊二烯（异戊橡胶的单体）的过程中，据说采用电子计算机技术后，使小试结果一次放大建成万吨规模工厂，缩短了从科研到投产的周期。

三、新工艺、新技术、新品种

近年来，在石油化工方面，国外出现了一些新工艺、新技术、新品种，概况如下：

（1）共氧化法：

共氧化法是六十年代新发展的有机合成工艺，特点是在一个工艺过程中同时能生产两种主要产品，适宜于生产环氧丙烷。美国亥尔康公司采用这种新工艺，以丙烯和乙苯为原料

实现了工业规模生产环氧丙烷和苯乙烯。这种工艺现已为很多国家的石油化工厂采用。英国帝国化学工业公司和美国亥尔康公司以乙醛和丙烯共氧化制环氧丙烷和醋酸，日本已用此法建造了年产1万吨环氧丙烷的装置。1969年美国奥克捷伦化学公司以丙烯和异丁烷为原料建成了年产7.26万吨环氧丙烷和550吨异丁烯的工厂。此外，在研制中的共氧化法还有：丙烯与异丙醇共氧化制环氧丙烷和丙酮，丙烯与异丙苯共氧化制环氧丙烷和2-甲基苯乙烯，丙烯与异戊烷共氧化制环氧丙烷和异戊醇等。这些方法至今尚未见工业化报道。

(2) 歧化法：

歧化法可使石油化工基础原料发生相互转换。进行歧化反应的原料包括：单烯烃（丙烯，丁烯-[1]，丁烯-[2]，反丁烯-[2]，异丁烯）；芳烃（间、对、邻二甲苯，甲苯）；二烯烃，炔烃，环己烷等。其中较为成熟的有三烯烃法，可使丙烯催化歧化生成高纯度丁二烯和聚合级乙烯。此法已为加拿大沙尼尼根化学公司采用。美国菲利浦石油公司正在研制用异丁烯、丁烯-[2]或丙烯歧化生成异戊烯，然后再制成异戊二烯。阿特兰提克-匹去菲尔德公司把歧化反应用于苯、甲苯、二甲苯三大芳烃的平衡和转换上。该公司生产二甲苯的新方法，是使甲苯、三甲苯、或重芳烃经歧化后制得。如甲苯歧化生成苯和二甲苯；三甲苯歧化生成二甲苯；均四甲苯、甲苯和三甲苯共歧化生成二甲苯。日本东洋人造丝公司用歧化法生产二甲苯的工厂于1969年10月开车运转，年处理甲苯7.7万吨。国外报道的歧化法还有丁二烯歧化法制乙烯和苯。

(3) 齐聚法：

在石油化工基本有机合成领域内引入了齐聚法后，新的调聚物、二聚物、齐聚物就不断出现。当前，改进的方向是提高反应的选择性和降低合成的成本。国外还对低温下获得高产率的二聚催化系统进行了研究。已报道的齐聚法有：乙烯二聚制丁烯-[1]或丁烯-[2]，乙烯三聚制己烯-[1]、己烯-[3]、2-乙基丁烯-[1]、3-甲基戊烯-[1]、3-甲基戊烯-[2]，乙烯三聚环化合成苯，乙烯齐聚制高级 α 烯烃；丙烯二聚制己烯、2-甲基戊烯-[1]及4-甲基戊烯-[1]，丙烯二聚制2,3-二甲基丁二烯和高辛烷值烃类，丙烯二聚环化合成苯，丙烯齐聚制烷基化物洗涤剂；丁烯二聚制正-辛烯、二甲基环己烯、3-甲基庚烯，丁烯-[1]二聚同时制取正-辛烯(65%)和甲基庚烯(34%)；异丁烯二聚制对二甲苯、三甲基戊烯(增塑剂壬醇的中间体)；乙烯和丙烯共二聚制异戊二烯；丙烯和异丁烯共二聚制六个碳到八个碳的烯烃；二聚丙烯同时制得丁二烯和苯乙烯；丁二烯三聚环化制环十二烯烃，经转化生成尼龙12的单体十二己内酰胺。

(4) 氨氧化法：

过去十年中，在低级烯烃的气相催化氧化方面已经作了不少的研究工作，有的实现了工业化。其中较突出的是氨氧化法。丙烯氨氧化法制丙烯腈是1960年开创的新工艺。现在这条工艺路线已在丙烯腈的生产上占了绝对优势。美国丙烯腈的生产已全部采用此法，其它国家也有类似趋势。而且此法还在不断发展中。尤其在改进催化剂提高产品收率方面做了研究。最近已在工业上应用的铈-铈氧化物催化剂，可使丙烯生成丙烯腈的收率从60%左右提高到80%以上，而且副产品少，其中乙腈的含量几乎减少了80%。氨氧化法正推广到其它烯烃和芳烃的应用上，并已生产出甲基丙烯腈等品种。此外，也有用异丁烷、对二甲苯等作原料的氨氧化法制取各种腈类化合物的报道。在烷烃利用方面，美国孟山都公司以丙烷为原料进行氨氧化制丙烯腈，收率为63.5%。在芳烃利用方面，国外已在研制甲苯的气相氨

氧化合成苯基氰。用间二甲苯和对二甲苯的混合物进行气相氨氧化生产纯度达到99.5%的间苯二腈和对苯二腈,这是分离混合二甲苯的一个方法,国外已有3万吨/年的半工业装置。

(5) 光化法:

光化法在基本有机合成方面的应用逐渐增多。如法国阿基泰纳公司用丁二烯作原料,在齐格勒催化剂存在下,用紫外线照射三聚得环十二烷酮肟,经转化成十二己内酰胺(尼龙12的单体)。该公司已在建造8,000吨/年尼龙12单体的工厂。又如日本东洋人造丝公司用环己烷光亚硝化法制己内酰胺,于1962年工业化。此法大大降低了副产硫酸胺的生成,制1吨己内酰胺副产铵盐2~3吨,而习用法是4~5吨。光化法也可用于氧化反应。这方面的研究工作正在进行。例如,甲醇水溶液在波长为1470 Å的光波下进行光氧化和光羰基化,生成醛类和乙二醇。此外,丙烯腈光化法制己二腈,因副产很少,也引起了重视。

(6) 电化法:

电化法用于基本有机合成方面发展也很迅速。国外对乙烯、丙烯、丙烷、甲烷、丙烯腈等各种烃类及其化合物在稀有气体中的电化反应进行了广泛的研究,大致得到了三类产物:一类是氨;一类是简单的烃类;一类是基本有机化工产品。其中较为成功的有丙烯腈电解偶联制己二腈(尼龙66的单体),美国孟山都公司已于1965年正式投产。在这以前己二腈的生产都是用己二酸与氨通过固定床催化剂气相反应制得。乙烯和丙烯经电解合成氯乙醇和氯丙醇,再皂化得环氧乙烷和环氧丙烷,是西德凯洛格公司于1967年投产制取环氧化物的方法。此法的优点是无副产物,环氧丙烷的收率高达87%;缺点是一次投资费用大,建立一个年产一万吨环氧丙烷的装置需投资300万英镑。在研制中的电化法还有丁烯合成丁酮,以及在两极放电反应器中甲烷水合生成甲醇和丁醛。正在试验中的轻油电裂解制取气态烃,也是一项新型的裂解技术。

(7) 等离子法:

等离子化学是物理化学的新领域。等离子技术在石油化工中的应用尚在实验室阶段。用氢等离子、氮等离子以及氩等离子从轻油制乙炔或低级烯烃(乙烯、丙烯等)的方法正在研究。国外还在研制用等离子法同时制取乙炔、氢氰酸、丙烯腈和氨。此外,电弧、辉光、电晕等离子技术也在发展,并在甲烷转化,烃类碳化制乙炔,乙烯氧化制甲醛,甲烷氧化制甲醇,甲苯制乙苯以及不饱和有机化合物的缩合和聚合等方面得到了应用。

(8) 辐射法:

辐射化学在石油化工中的应用也已开始。据报道,在γ射线引发下通过甲烷氧化可以生成氯甲烷、一氯甲烷、二氯甲烷、三氯丙烷以及四氯化碳。据说此法对工业生产一氯甲烷很有前途,其γ射线能的费用仅0.01美元/磅。最近发现,经γ射线照射后,能使难于与氮气发生反应的各种烃类生成相应的腈类化合物(如由丙烷或丙烯制乙腈;由丁烯-[1]制乙腈和丙腈;由丙二烯制乙腈和丙烯腈等)。辐射法也可用于烃类的氧化反应。如乙烷在辐射强度为850居里的钴源辐照下,能得到乙醛、乙醇、乙基过氧化氢、过氧化氢等产物。国外对甲苯在β-射线作用下氯化生成三氯甲苯也很注意。在整个辐射反应过程中,氯化、取代和加成三个步骤是一次连续进行的。

(9) 低压法:

在石油化学工业中尽量选择合适的催化剂实现低压反应,也是改革工艺的重要方向。

目前较为成熟的有低压法合成甲醇, 低压法合成羰基化合物等。

英国帝国化学公司于 1966 年底采用新型的铜基催化剂在低温低压下合成甲醇 (压力 50 大气压, 温度 250°C 左右), 取代了习用 40 多年用锌和铬的化合物作催化剂的高温高压法 (压力 $300\sim 400$ 大气压, 温度 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$)。所用的铜基催化剂活性很高, 寿命在二年以上。新方法已在国外普遍推广。美国已建立了两个 33 万吨/年的甲醇工厂。在亚洲, 有两个规模小的工厂采用此法。日本打算用此法建立一个 60 万吨/年的甲醇工厂。新方法比老方法投资少, 生产周期短, 投产快。规模为 24 万吨/年的甲醇厂每吨甲醇的成本, 用新方法为 27.5 美元/吨, 而用老方法要 31 美元/吨。

低压法合成羰基化合物, 系采用羰基钴和三苯基磷的络合物来代替习用的羰基钴催化剂。反应压力可从 $200\sim 300$ 大气压降低到 35 大气压。减少了高压设备, 又减少了副产品。

孟山都化学公司用甲醇合成醋酸的新工艺, 是低压法的又一例子。此法的关键是以过渡金属之类的化合物 [如 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 等] 为催化剂, 与目前习用的以羰基钴为催化剂的 BASF 法相比, 温度均在 250°C 左右。而压力则从 $650\sim 700$ 大气压降到 $7\sim 28$ 大气压。

随着石油化学工业逐渐地和三大合成材料工业融为一体, 六十年代国外出现了一系列直接以乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、萘、乙炔等为单体或单体原料的新的聚合方法和新型聚合物, 如:

(1) 聚氯乙烯 单体是氯乙烯, 单体原料是乙烯或乙烯乙炔混合气。六十年代, 氯乙烯大多采用乙烯的氧氯化法生产。此外, 烯炔法也正在发展。最近, 日本吴羽化学公司以原油为裂解原料, 在 $2,000^{\circ}\text{C}$ 高温下蒸汽裂解制得乙烯乙炔混合气。该公司正在建造用此法年产 15 万吨氯乙烯的车间。

(2) 等规聚丁烯 单体是丁烯。所得聚合物的分子量有 200 万, 为聚乙烯的 10 倍, 聚丙烯的 3.3 倍。抗压强度为聚乙烯的 10 倍, 聚丙烯的 4 倍。它比聚乙烯更适宜于高温应用, 可作热水管、热空气管、含洗涤剂的热液管、包装袋、收缩薄膜等。若加入少量 4-甲基戊烯-1, 可制得透明共聚物。1965 年西德建立了 1.2 万吨/年的工厂。

(3) 聚丁二烯 单体是丁二烯。聚合物有两种。一种是聚丁二烯-[1,2]。它的特点是热变形温度为 260°C , 耐强氧化性发烟硝酸, 可用任何一种增强材料增强, 加工性能好, 成型周期只有 5 秒, 可注射成型, 耐化学性和电性能好 (这些特性在聚烯烃中还是比较突出的), 适用于作电机零件。美国已有两个公司处于中间试验阶段, 现正进行应用推广工作。另一种是聚丁二烯-[1,3]。它的耐磨损性和耐热性很好, 适宜于作轮胎, 价格低于丁苯橡胶。1960 年美国菲利浦石油公司开始投产, 规模 3 万吨/年, 1970 年其产量约达 35 万吨/年。

(4) 聚 4-甲基戊烯-[1] 单体是丙烯二聚体 4-甲基戊烯-[1], 单体原料是丙烯。该聚合物比重仅 0.83, 是最轻的热塑性塑料。熔点高达 240°C 。透光率达 90%, 仅次于有机玻璃。耐氧化性与聚丙烯相似, 但对紫外线很敏感, 因此不适于暴露在阳光下使用。目前应用于实验室用具、照明吊灯、医疗器具等。1965 年西德在 2,000 吨/年规模上进行了各种应用推广工作, 但尚未见到建立大厂的具体计划。

(5) 乙丙橡胶 单体是乙烯和丙烯。该品种的比重很轻, 具有耐磨、耐低温、耐老化、介电性能良好等特性, 能大量充油和填充炭黑, 可制成轻型轮胎及各种制品。它于 1962 年工

业化,到1969年已建厂的有美国、日本、苏联、荷兰、西德、意大利等国家,总产量为15万吨。

(6) 聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃) 单体是甲基丙烯酸甲酯,单体原料是异丁烯。1960年美国采用以异丁烯为原料的硝酸氧化法进行了240吨/年的中间试验,并于1965年正式投产,但运转中出现不少问题,1967年已停产。现正在继续研究中。

(7) 聚酰胺12 单体是丁二烯三聚体环十二碳三烯,单体原料是丁二烯。近年来国外相继采用丁二烯作原料生产聚酰胺12的工艺路线,并已建厂。今后丁二烯将代替传统的苯、甲苯、苯酚和环己烷等的芳环原料而成为聚酰胺类产品的主体原料。

(8) 聚对二甲苯 单体是对二甲苯。聚对二甲苯的特点是电性能优良,介电常数为2.65,介电损耗正切为0.0002。在高低温下电性能与室温时相似,可制得几分之一微米的极薄的薄膜。它可以直接将单体解离在复杂的制件上,再聚合成均一无气泡的薄膜。在应用上利用其电性能优良的特点制成电容器薄膜,据称要比聚苯乙烯制得的体积小1/5,比聚四氟乙烯制得的小1/20。美国联合碳化物公司于1965年开始销售这种产品。

(9) 环氧树脂 单体是环氧氯丙烷,单体原料是异丁烯。日本于1966年开始研究用异丁烯为原料,经氯化、次氯化和环氧化制得含甲基的环氧氯丙烷。由它制得的双酚A型环氧树脂可制绝缘漆、涂层、大型浇铸制品、粉末涂层和模塑粉。该树脂价格低廉,耐高温,可挠性和耐候性好。目前仅日本一家公司生产,预计1970年开车,规模为6,000吨/年。

(10) 聚苯 单体是苯。聚合方法有催化法和非催化法两种。非催化法是将苯蒸汽注入圆柱形反应器,在减压下进行放电聚合。所得聚合物为聚烯型和聚苯型的热固性树脂。聚合物的热稳定性高达350°C,不溶于有机溶剂,并且具有半导体性质。由它制成的增强材料,机械性能优于一般的增强塑料,可用以制作在高温苛刻条件下的制件(如特殊的化工设备和宇宙航行方面)。

(11) “阿尔芬”(Alfin)橡胶 单体是混合碳四馏份。这是国外近年来迅速发展的合成橡胶之一。这种橡胶采用混合碳四馏份直接聚合,与历来采用的抽出丁二烯老方法相比,成本仅为老方法的1/3。它的耐磨性能优于丁苯橡胶,适于做轮胎。1969年美国和日本已相继投产。

(12) 聚噁二唑 单体是噁二唑,单体原料为间二甲苯和对二甲苯。聚噁二唑是一种耐高温达400~450°C,高绝缘性能的合成材料,主要用于电子技术和大电机方面。国外尚处于研制阶段。

关于国外近年来在石油化工方面出现的新工艺、新技术、新品种,参见本书最后的附表。

四、发展趋势

随着化工原料由煤系转向石油系,今后石油化工在整个化学工业中的增长速度仍将领先,投资会进一步增加,设备也将有所进展。今后,国外对裂解、分离、合成工艺等还将继续进行新的探索。现将国外石油化工发展的趋势简介如下:

(1) 扩大裂解原料路线:

石油化工的裂解原料不外采用气态烃、液态烃和原油等。

美国和苏联主要以炼厂气和天然气等气态烃为主要裂解原料。美国乙烯来源,天然气占 80% 左右,炼厂气占 7%; 苏联则主要从炼厂气生产乙烯,占 89%。

西欧和日本广泛用轻油作裂解原料。轻油是加工石油所得的液体产品,国外又称石脑油、轻溶剂油、轻汽油等。它主要是分馏石油时所得辛烷值较低的、沸点在 40~90℃ 之间的轻油馏分;也有扩大到 90~200℃ 左右的较重馏分,故又称为直馏低辛烷值汽油。这些国家由于缺乏石油资源,炼油工业规模较小,且较分散,炼油厂副产的炼厂气不能满足石油化工的需要;相反,这些国家的汽车需要耗用大量汽油,国内动力来源又是主要依赖于燃料油,在生产汽油和燃料油同时就副产大量廉价的轻油(占原油加工量的 15~20%)。用这些轻油(或石脑油)为裂解原料,投资比用炼厂气少 40%,比用原油少 20%;成本比用炼厂气低 24%,比用原油低 15%。而且,在生产相同数量的乙烯时,能副产更多的芳烃(比气态烃多 3~20 倍,比重质烃多 82~160%)。副产的丙烯和丁二烯也多。因此,日本和西欧各国 90% 的乙烯均用轻油裂解来制取。

近年来,随着石油化工的发展,原来的裂解原料,特别是轻油(或石脑油),供应日趋不足,价格每年上涨,乙烯的成本也相应提高 32.5%,因此,国外已开始注意采用原油和其它重质馏分为裂解原料,以扩大原料来源。如美国打算在 1970~1980 年间把裂解原料中粗柴油所占比重从 5% 提高到 34%。粗柴油的价格要比轻油低 20%。现在美国的两个年产 45 万吨乙烯的裂解粗柴油工厂已在设计中。日本和西欧各国也正在采用原油为裂解原料。

表 2 裂解产物与裂解原料的关系

(重量%)

		乙 烷	丙 烷	轻 油	粗 柴 油	原 油
分 子 量		30	44	97	200	310
原料中氢的含量(%)		20.0	18.2	15.5	13.6	13.2
产 物 得 率 (%)	乙 烯	77.0	43.0	31.4	21.0	22.0
	废 气 $\begin{pmatrix} \text{CH}_4 \\ \text{H}_2 \\ \text{CO} \end{pmatrix}$	14.8	30.0	20.4	12.6	13.6
	C ₃ 馏 分	2.9	16.0	12.4	12.5	14.8
	C ₄ 馏 分	2.6	3.0	5.7	10.2	4.2
	C ₅ 以 上 馏 分	2.7	8.0	30.1	43.7	43.4
	除乙烯外的副产物	23.0	57.0	68.6	79.0	78.0

(2) 重视原油裂解技术:

随着裂解原料开始趋向于原油或重质馏分,原油的裂解技术今后必然会引起重视,并得到较快的发展。同炼厂气或轻油等轻质馏分相比,用原油或重质馏分作裂解原料,裂解技术、裂解后产物的组成、裂解后生成焦炭的处理都较复杂。尤其是大量焦炭的生成以及怎样经济合理地处理,成了原油裂解技术实现工业化的关键,也成了今后发展裂解技术的重点研究课题。近年来,西德、日本、意大利、法国研究和发展了几种原油裂解技术。有的已在工业上应用。已工业化的原油裂解方法有:砂子炉裂解法,浸没燃烧法,蓄热炉裂解法,氧化裂解法,高温水蒸气裂解法,焦碳流动床裂解法等。尚处于试验阶段的有:石油焦裂解法,固体颗粒强制循环流动床裂解法,等离子裂解法等。

砂子炉裂解法是西德鲁奇公司试验成功的、直接用原油或重油作裂解原料制取烯烃的方法。该公司于1960年建立了年处理原油十万吨的工厂(年产乙烯2万吨)。此后,国外又相继建立了年产乙烯十万吨的四个工业装置。砂子炉裂解法传热效果好,烯烃产率高,可用普通钢材和耐火材料建造,但炉体高大,结构比较复杂,设备易磨损。国外已投产的以轻油作裂解原料的五套装置,裂解原油时尚需预先进行闪蒸处理。

浸没燃烧法设备简单,热效率高,可以同时生产乙炔、乙烯、合成气。除燃烧器外,其余设备均用普通钢材和耐火材料制成,但需用氧气。意大利已用此法建造了一座每年处理原油六万吨的工厂。

蓄热炉裂解法设备结构简单,用普通钢材和耐火材料制造,操作简便,易于设置,适用于小规模生产。国外已有八个工厂采用此法。在较高的温度下操作,可同时生产乙炔、乙烯。其中除一个工厂采用乙烷为原料外,其余七个工厂都采用轻油作原料。蓄热炉可以裂解原油、轻油及气态烃。法国有一原油裂解制烯烃的中间试验装置,已能长期运转。

氧化裂解法以原油为原料,裂解反应器结构较复杂,用氧气量较多。裂解一吨原油需要400多公斤氧气,生成400公斤烯烃。西德已用此法建立了一座年产四万吨的工厂。

高温水蒸汽裂解法是日本吴羽化学公司研制成功的原油直接裂解制乙烯、乙炔和树脂状焦油的方法。其技术特点是:找到了连续发生 $2,000^{\circ}\text{C}$ 高温蒸汽的技术及所用的材料;热源是由尾气和空气的燃烧取得;原油的裂解采用原油与作为热载体的高温蒸汽直接接触的方法进行;反应时间极短,在0.01秒以下;裂解反应器的尺寸非常小;解决了以原油为裂解原料时的结焦和除焦问题,而且对废热可以充分回收利用;裂解产物中乙烯和乙炔的含量为40~50%(重量),苯和萘的含量为10~15%(重量),而且几乎不产生烷基萘及烷基苯;尾气中所含二氧化碳和一氧化碳非常少。该法还可生成可以用于制造碳纤维的树脂状焦油这一副产品,可使昂贵的碳纤维成本降低一半。吴羽化学公司用此法将裂解后所得的乙烯和乙炔混合气用于制造氯乙烯,于1969年花了50亿日元的投资制造了年处理原油10万吨、年产烯炔5万吨的工厂,已于1970年投产。据说,用此法生产氯乙烯单体的成本,与轻油裂解年产30万吨乙烯的大型装置所生产的乙烯来制造氯乙烯的成本相仿。

焦炭流动床法裂解原油是西德巴登苯胺公司研制的。目前该公司已有年产3万吨乙烯的工业装置。日本的焦炭热载体原油裂解法已进入3.6万吨/年的中试规模。裂解温度在 800°C 时,收率是:乙烯25~30%,丙烯10~15%。

日本宇部兴产公司试验了一种固体颗粒强制循环流化床裂解原油的方法。据称,此法与其它流化床法相比,相同炉底面积,原油处理能力为其他方法的20~40倍,乙烯和丙烯的收率分别达31%和7.8%。

(3) 研究新型分离技术:

目前,国外绝大部分石油化工厂均用深冷分离法制造高纯乙烯和丙烯。此法需用能耐 $-100^{\circ}\text{C}\sim-130^{\circ}\text{C}$ 低温的合金钢材(一般采用含镍3.5~9%的低镍钢)。随着采用原油裂解技术后产品组成的复杂化,以及裂解气综合利用的要求愈来愈高,对裂解气分离的要求也相应地愈来愈高了。正在研制和发展中的新型分离方法有:

半透膜渗透器分离法 用此法从合成气中脱除氢气以提浓一氧化碳,并从炼油厂高压加氢脱硫装置中回收高纯度氢气业已工业化。美国杜邦公司分离氢气和提浓合成气,用许多聚酯纤维(Dacron)制成的细管所组成的半透膜,可将一氧化碳的浓度从30%提高到80%

以上。回收的氢浓度在 90% 以上。尚处于研制阶段的有甲烷-乙烯混合气分离；乙烯-氮混合气分离；苯-甲苯-二甲苯-乙苯混合物分离；间二甲苯-对二甲苯混合物分离。目前半透膜分离法尚局限于组分较为简单的气体和液体混合物分离。今后可望应用于组分较为复杂的裂解气中的烯烃分离和芳烃分离。但迄今为止，尚未见这方面研制的报道。

新吸附精制法 用活性炭作吸附剂的吸附精制法分离乙烯曾于 1947 年由美国道化学公司工业化，后因活性炭再生问题未解决而停产。最近日本神户制钢所和工业开发研究所共同研究成功用椰子壳制做活性炭的吸附精制法，正在进行 1,500 吨/年的中间试验。据称此法优于深冷法。按此法建造 2 万吨/年的工厂，乙烯成本与采用深冷法的 30 万吨/年大厂不相上下。吸附法分离混合二甲苯，也是当前值得注意的一项新技术。

分子筛分离法 此法的优点是设备简单，投资较低，基建容易，适用于小型工厂。分子筛用于正构烷烃的分离和两个苯异构体的分离，国外已实现了工业化。分子筛用于乙烯和乙炔的分离，贫气中烯烃的分离回收，以及汽油馏分中芳香烃的分离等也有报道，但尚未见从裂解气中分离乙烯和丙烯等烃类工业化的报道。

萃取分离法 萃取法已广泛地用于四碳馏分的分离和混合芳烃的分离。今后研究的中心是试制新型萃取剂和提高萃取效率。新近出现的新型萃取剂有二氧化四氢硫茺，以及氟化氢和三氟化硼双组分萃取剂等。国外也有利用超声波振动作用提高萃取法的分离效果的报道。萃取法在芳烃的分离方面（尤其是混合二甲苯的分离），将是一个很活跃的领域。日本瓦斯化学公司采用氟化氢和三氟化硼双组分萃取剂分离混合二甲苯，可得纯度为 99.5% 间二甲苯，萃取后残液中间二甲苯的含量小于 0.2%，副产品低于 0.5%，而以往采用的结晶法和分级分离法，所得间二甲苯纯度都小于 99%。此双组分萃取剂还具有异构催化剂的作用，并使萃取过程可在低温下进行。因此，产品的损失及副产乙苯的生成都比高温气相法为低。

此外，还有金属盐络合分离混合烯烃，金属盐吸收分离单烯烃，尿素法分离直链烷烃和支链烷烃（已工业化），聚合法分离四碳馏分，笼合法分离芳烃等。

(4) 发展石油乙炔化工：

六十年代化学工业的原料基础发生转折是以石油系乙烯等烯烃代替煤系电石乙炔为标志的。由于乙炔的价格是乙烯价格的二倍半，因此，以电石乙炔为原料的乙醛、氯乙烯、乙烯基醚、丙烯腈、丙烯酸、氯丁二烯、丁二烯等产品已全部（或正在逐步）被乙烯、丙烯、丁二烯等所取代。如美国 1965~1970 年间，乙炔产量维持在 51.6 万吨左右，5 年内没有增加。但七十年代，轻油的供应日趋紧张，且价格每年在上涨，随之会引起乙烯价格提高 50%；而随着原油裂解制乙炔（或烯烃混合气）技术的进展，乙炔成本将会下降；因此今后在主要发展乙烯石油化工的同时，乙炔石油化工也会有适当的发展。美国 1980 年乙炔产量将比 1960 年增长 3 倍。在西德，由于制烯炔裂解技术的成功，乙炔化学仍保持着主要的地位。在某些化工产品中，以乙炔出发的工艺路线还不致于会淘汰。如醋酸乙烯，除日本外，欧美各国都不急于用乙烯法代替乙炔法。1967 年美国采用乙炔法仍要占到 76%。乙炔在一系列精细有机产品方面的应用也在扩大（如丙炔醇，丁内酯，丁炔二醇，乙烯基吡咯烷酮，甲基吡咯烷酮，甲基丁炔，甲基戊炔，丁基戊炔等）。乙炔法和乙烯法相比，前者不需要铂等贵金属催化剂，反应简便，工艺成熟，腐蚀问题容易解决。而且乙烯乙炔的分离比乙烯丙烯的分离简单，只要用二甲基甲酰胺、丙酮等溶剂或活性炭等吸附剂作一般的化学分离即

