

石油化学工业知识



3
407.22

中國石化出版社

98
F407.22
7

2

石油化学工业知识

曹鸿林 等编
师洪俊 审

XAH47/13



中国石化出版社



3 0009 1199 4

内 容 提 要

本书简介了石油化学工业的基本知识。全书分八章，除总论外，依次介绍了石油炼制、基本有机原料、合成树脂与塑料、合成橡胶、合成纤维、精细化工、氨和尿素等。主要内容为生产的发展、主要生产方法、主要产品及其应用，使读者对石油化工有个概括了解。

图书在版编目 (CIP) 数据

石油化学工业知识/曹鸿林等编. - 北京: 中国石化出版社, 1997
ISBN 7-80043-708-6

I. 石… II. 曹… III. 石油化工-基本知识 IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 16120 号

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安苑门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 32 开本 3.25 印张 70 千字 印 1—1000

1997 年 9 月 第 1 版 1997 年 9 月 第 1 次印刷

定价: 8.00 元

前 言

石油化学工业简称石油化工，是我国的支柱产业之一。石油化工产品在国民经济和日常生活中有重要作用。为使广大读者了解这一重要工业部门及其产品，我们编写了这本小册子，对石油化工的主要部分：石油炼制、基本有机原料、合成树脂与塑料、合成橡胶、合成纤维以及精细化工、氨和尿素的生产及产品应用做了简要介绍。

本书编写人员及其分工为：曹鸿林（第一章、第七章）、张正威（第二章）、于硕媛（第三章）、李跃进（第四章）、赵以新（第五章）、赵怡（第六章）、孙培玉（第八章）。全书由师洪俊审定。

目 录

第一章	总论.....	(1)
第二章	石油炼制.....	(6)
第三章	基本有机原料	(24)
第四章	合成树脂与塑料	(36)
第五章	合成橡胶	(59)
第六章	合成纤维	(70)
第七章	精细化工	(85)
第八章	氨和尿素	(94)

第一章 总 论

一、石油化学工业的含义

石油化学工业简称石油化工，是化学工业的重要组成部分，在国民经济的发展中有重要作用，是我国的支柱产业部门之一。

石油化工指以石油和天然气为原料，生产石油产品和石油化工产品的加工工业。石油产品又称油品，主要包括各种燃料油（汽油、煤油、柴油等）和润滑油以及液化石油气、石油焦炭、石蜡、沥青等。生产这些产品的加工过程常被称为石油炼制，简称炼油。石油化工产品以炼油过程提供的原料进一步化学加工获得。生产石油化工产品的第一步是对原料油和气（如丙烷、汽油、柴油等）进行裂解，生成以乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯为代表的基本化工原料。第二步是以基本化工原料生产多种有机化工原料（约200种）及合成材料（塑料、合成纤维、合成橡胶）。这两步产品的生产属于石油化工的范围。有机化工原料继续加工可制得更多品种的化工产品，习惯上不属于石油化工的范围。

在有些资料中，以天然气、轻汽油、重油为原料合成氨、尿素，甚至制取硝酸也列入石油化工。本书只列到尿素。

二、石油化工的发展

石油化工的发展与石油炼制工业、以煤为基本原料生产化工产品和三大合成材料的发展有关。石油炼制起源于 19 世纪 20 年代。20 世纪 20 年代汽车工业飞速发展，带动了汽油生产。为扩大汽油产量，以生产汽油为目的热裂化工艺开发成功，随后，40 年代催化裂化工艺开发成功，加上其他加工工艺的开发，形成了现代石油炼制工艺。

为了利用石油炼制副产的气体，1920 年开始以丙烯生产异丙醇，这被认为是第一个石油化工产品。

20 世纪 50 年代，在裂化技术基础上开发了以制取乙烯为主要目的的烃类水蒸汽高温裂解（简称裂解）技术，裂解工艺的发展为发展石油化工提供了大量原料。同时，一些原来以煤为基本原料（通过电石、煤焦油）生产的产品陆续改由石油为基本原料，如氯乙烯等。

在 20 世纪 30 年代，高分子合成材料大量问世。按工业生产时间排序为：1931 年为氯丁橡胶和聚氯乙烯，1933 年为高压法聚乙烯，1935 年为丁腈橡胶和聚苯乙烯，1937 年为丁苯橡胶，1939 年为尼龙 66。第二次世界大战后石油化工技术继续快速发展，1950 年开发了腈纶，1953 年开发了涤纶，1957 年开发了聚丙烯。

石油化工高速发展的原因是：有大量廉价的原料供应（50~60 年代，原油每吨约 15 美元）；有可靠的、有发展潜力的生产技术；产品应用广泛，开拓了新的应用领域。原料、技术、应用三个因素的综合，实现了由煤化工向石油化工的转换，完成了化学工业发展史上的一次飞跃。

20 世纪 70 年代以后，原油价格上涨（1996 年每吨约

170 美元), 石油化工发展速度下降, 新工艺开发趋缓, 并向着采用新技术, 节能, 优化生产操作, 综合利用原料, 向下游产品延伸等方向发展。一些发展中国家大力建立石化工业, 使发达国家所占比重下降。1996 年, 全世界原油加工能力为 38 亿吨, 生产化工产品用油约占总量的 10%。

三、石油化工在国民经济中的作用

1. 石油化工是能源的主要供应者

石油化工, 主要指石油炼制生产的汽油、煤油、柴油、重油以及天然气是当前主要能源的主要供应者。我国 1995 年生产了燃料油为 8 千万吨。目前, 全世界石油和天然气消费量约占总能耗量 60%; 我国因煤炭使用量大, 石油的消费量不到 20%。

石油化工提供的能源主要作汽车、拖拉机、飞机、轮船、锅炉的燃料, 少量用作民用燃料。

能源是制约我国国民经济发展的一个因素, 石油化工约消耗总能源的 8.5%, 应不断降低能源消费量。

2. 石油化工是材料工业的支柱之一

金属、无机非金属材料和高分子合成材料, 被称为三大材料。全世界石油化工提供的高分子合成材料目前产量约 1.45 亿吨, 1996 年, 我国已超过 800 万吨。

除合成材料外, 石油化工还提供了绝大多数的有机化工原料, 在属于化工领域的范畴内, 除化学矿物提供的化工产品外, 石油化工生产的原料, 在各个部门大显身手。

3. 石油化工促进了农业的发展

农业是我国国民经济的基础产业。石化工业提供的氮肥占化肥总量的 80%, 农用塑料薄膜的推广使用, 加上农药

的合理使用以及大量农业机械所需各类燃料，形成了石化工业支援农业的主力军。

4. 各工业部门离不开石化产品

现代交通工业的发展与燃料供应息息相关，可以毫不夸张地说，没有燃料，就没有现代交通工业。

金属加工、各类机械毫无例外需要各类润滑材料及其它配套材料，消耗了大量石化产品。全世界润滑油脂产量约 2 千万吨，我国约 180 万吨。

1. 建材工业是石化产品的新领域，如塑料管材、门窗、铺地材料、涂料等被称为化学建材。

轻工、纺织工业是石化产品的传统用户，新材料、新工艺、新产品的开发与推广，无不有石化产品的身影。

当前，高速发展的电子工业以及诸多的高新技术产业，对石化产品，尤其是以石化产品为原料生产的精细化工产品提出了新要求，这对发展石化工业是个巨大的促进。

5. 石化工业的建设和发展离不开各行各业的支持

国内外的石化企业都是集中建设一批生产装置，形成大型石化工业区。在区内，炼油装置为“龙头”，为石化装置提供裂解原料，如轻油、柴油，并生产石化产品；裂解装置生产乙烯、丙烯、苯、二甲苯等石化基本原料；根据需求建设以上述原料为主生产合成材料和有机原料的系列生产装置，其产品、原料有一定比例关系。如要求年产 30 万吨乙烯，粗略计算，约需裂解原料 120 万吨，对应炼油厂加工能力约 250 万吨，可配套生产合成材料和基本有机原料 80~90 万吨。由此可见，建设石化工业区要投入大量资金，厂区选址适当，不但要保证原料和产品的运输，而且要有充分的电力、水供应及其他配套的基础工程设施。各生产装置需

要大量标准、定型的机械、设备、仪表、管道和非定型专用设备。制造机械设备涉及材料品种多，要求各异，有些重点设备高度超过 50 米，单件重几百吨；有的要求耐热 1000℃，有的要求耐冷 - 150℃。有些关键设备需在国际市场采购。所有这些都需要冶金、电力、机械、仪表、建筑、环保各行业支持。

石化行业是个技术密集型产业。生产方法和生产工艺的确定，关键设备的选型、选用、制造等一系列技术，都要求由专有或独特的技术标准所规定，如从国外引进，要支付专利或技术诀窍使用费。委托设计，外购材料和设备，聘请外方技术人员都需要支付专门费用。因此，只有加强基础学科，尤其是有机化学、高分子化学、催化、化学工程、电子计算机、自动化等方面的研究工作，加强相关专业技术人员的培养，使之掌握和采用先进科研成果，再配合相关的工程技术，石化工业才有可能不断发展，登上新台阶。

第二章 石 油 炼 制

一、概 述

1. 石油的组成与性质

石油又称原油，是从地下深处开采的棕黑色可燃粘稠液体。石油是古代海洋或湖泊中的生物经过漫长的演化形成的混合物，与煤一样属于化石燃料。

石油的性质因产地而异，密度为 $0.8 \sim 1.0$ 克/厘米³，粘度范围很宽，凝固点差别很大 ($30 \sim -60^{\circ}\text{C}$)，沸点范围为常温到 500°C 以上，可溶于多种有机溶剂，不溶于水，但可与水形成乳状液。

组成石油的化学元素主要是碳 ($83\% \sim 87\%$)、氢 ($11\% \sim 14\%$)，其余为硫 ($0.06\% \sim 0.8\%$)、氮 ($0.02\% \sim 1.7\%$)、氧 ($0.08\% \sim 1.82\%$) 及微量金属元素 (镍、钒、铁等)。由碳和氢化合形成的烃类构成石油的主要组成部分，约占 $95\% \sim 99\%$ ，含硫、氧、氮的化合物对石油产品有害，在石油加工中应尽量除去。

不同产地的石油中，各种烃类的结构和所占比例相差很大，但主要属于烷烃、环烷烃、芳香烃三类。通常以烷烃为主的石油称为石蜡基石油；以环烷烃、芳香烃为主的称环烷基石油；介于二者之间的称中间基石油。

我国主要原油的特点是含蜡较多，凝固点高，硫含量低，镍、氮含量中等，钒含量极少。除个别油田外，原油中

汽油馏分较少，渣油占 1/3。组成不同类的石油，加工方法有差别，产品的性能也不同，应当物尽其用。

大庆原油的主要特点是含蜡量高，凝点高，硫含量低，属低硫石蜡基原油。

2. 石油炼制工业的发展

石油的发现、开采和直接利用由来已久，加工利用并逐渐形成石油炼制（简称炼油）工业始于 19 世纪 30 年代，到 20 世纪 40~50 年代形成的现代炼油工业，是最大的加工工业之一。

19 世纪 30 年代起，陆续建立了石油蒸馏工厂，产品主要是灯用煤油，汽油没有用途当废料抛弃。19 世纪 70 年代建造了润滑油厂，并开始把蒸馏得到的高沸点油做锅炉燃料。

19 世纪末内燃机的问世使汽油和柴油的需求猛增，仅靠原油的蒸馏（即原油的一次加工）不能满足需求，于是诞生了以增产汽、柴油为目的，综合利用原油各种成分的原油二次加工工艺。如 1913 年实现了热裂化，1930 年实现了焦化，1930 年实现了催化裂化，1940 年实现了催化重整，此后加氢技术也迅速发展，这就形成了现代的石油炼制工业。20 世纪 50 年代以后，石油炼制为化工产品的发展提供了大量原料，形成了现代的石油化学工业。

1996 年全世界的石油加工能力为 38 亿吨，我国为 1.4 亿吨。大型炼油厂的年加工能力已超过 1000 万吨。

二、石 油 产 品

石油产品可分为：石油燃料、石油溶剂与化工原料、润滑剂、石蜡、石油沥青、石油焦等 6 类。其中，各种燃料产

量最大，约占总产量的 90%；各种润滑剂品种最多，产量约占 5%。各国都制订了产品标准，以适应生产和使用的需要。

汽油 是消耗量最大的品种。汽油的沸点范围（又称馏程）为 $30\sim 205^{\circ}\text{C}$ ，密度为 $0.70\sim 0.78\text{ 克/厘米}^3$ ，商品汽油按该油在汽缸中燃烧时抗爆震燃烧性能的优劣区分，标记为辛烷值 70、80、90 或更高。号愈大，性能愈好。汽油主要用作汽车、摩托车、快艇、直升飞机、农林用飞机的燃料。商品汽油中添加有添加剂（如抗爆剂四乙基铅）以改善使用和储存性能。受环保要求，今后将限制芳烃和铅含量。

喷气燃料 主要供喷气式飞机使用。沸点范围为 $60\sim 280^{\circ}\text{C}$ 或 $150\sim 315^{\circ}\text{C}$ （俗称航空煤油）。为适应高空低温高速飞行需要，这类油要求发热量大，在 -50°C 不出现固体结晶。

煤油 沸点范围为 $180\sim 310^{\circ}\text{C}$ ，主要供照明、生活炊事用。要求火焰平稳、光亮而不冒黑烟。目前产量不大。

柴油 沸点范围有 $180\sim 370^{\circ}\text{C}$ 和 $350\sim 410^{\circ}\text{C}$ 两类。对石油及其加工产品，习惯上对沸点或沸点范围低的称为轻；相反称为重。故上述前者称为轻柴油，后者称重柴油。商品柴油按凝固点分级，如 10、-20 等，表示最低使用温度。柴油广泛用于大型车辆、船舰。由于高速柴油机（汽车用）比汽油机省油，柴油需求量增长速度大于汽油，一些小型汽车也改用柴油。对柴油质量要求是燃烧性能和流动性好。燃烧性能用十六烷值表示，愈高愈好，大庆原油制成的柴油十六烷值可达 68。高速柴油机用的轻柴油十六烷值为 $42\sim 55$ ，低速的在 35 以下。

燃料油 用作锅炉、轮船及工业炉的燃料。商品燃料油

用粘度大小区分不同牌号。

石油溶剂 用于香精、油脂、试剂、橡胶加工、涂料工业做溶剂，或清洗仪器、仪表、机械零件。

润滑油 从石油制得的润滑油约占总润滑剂产量的95%以上。除润滑性能外，还具有冷却、密封、防腐、绝缘、清洗、传递能量的作用。产量最大的是内燃机油（占40%），其余为齿轮油、液压油、汽轮机油、电器绝缘油、压缩机油，合计占40%。商品润滑油按粘度分级，负荷大，速度低的机械用高粘度油，否则用低粘度油。炼油装置生产的是采取各种精制工艺制成的基础油，再加多种添加剂，因此具有专用功能，附加产值高。

润滑脂 俗称黄油，是润滑剂加稠化剂制成的固体或半流体，用于不宜使用润滑油的轴承、齿轮部位。

石油蜡 包括石蜡（占总消耗量的10%）、地蜡、石油脂等。石蜡主要做包装材料、化妆品原料及蜡制品，也可做为化工原料产脂肪酸（肥皂原料）。

石油沥青 主要供道路、建筑用。

石油焦 用于冶金（钢、铝）、化工（电石）行业做电极。

除上述石油商品外，各个炼油装置还得到一些在常温下是气体的产物，总称炼厂气，可直接做燃料或加压液化分出液化石油气，可做燃料或化工原料。

炼油厂提供的化工原料品种很多，是有机化工产品的原料基地，各种油、炼厂气都可按不同生产目的、生产工艺选用。常压下的气态原料主要制乙烯、丙烯、合成氨、氢气、乙炔、炭黑。液态原料（液化石油气、轻汽油、轻柴油、重柴油）经裂解可制成发展石油化工所需的绝大部分基础原料

(乙炔除外)，是发展石油化工的基础。目前，原油因高温结焦严重，还不能直接生产基本有机原料。炼油厂还是苯、甲苯、二甲苯等重要芳烃的提供者。

最后应当指出，汽油、航空煤油、柴油中或多或少加有添加剂以改进使用、储存性能。各个炼油装置生产的产物都需按商品标准加入添加剂和不同装置的油进行调合方能作为商品使用。石油添加剂用量少，功效大，属化学合成的精细化工产品，是发展高档产品所必需的，应大力发展。

三、主要炼油工艺简介

炼油厂因生产规模、原料油性质、产品需求不同，建有不同的加工装置，基本的加工工艺为：常压蒸馏、减压蒸馏、催化裂化、催化重整、石油焦化、加氢裂化、炼厂气加工、石油产品精制等。同一种加工工艺，也可采用不同的技术，造成这一现象的原因是炼油技术发展较快，催化剂更新换代快，各地原料油性质不一致。

1. 常压蒸馏和减压蒸馏

常压蒸馏和减压蒸馏习惯上合称常减压蒸馏，被称为炼油工艺的“龙头”。常压蒸馏直接加工原油，它的加工能力被称为原油加工能力或炼油厂生产规模。大型炼油厂的常压蒸馏能力已超过每年 1000 万吨，主要设备直径 10 米以上。

常减压蒸馏基本上属物理过程。原料油在蒸馏塔内按蒸发能力分成沸点范围不同的油品（称为馏分），这些油有的经调合、加添加剂后以产品形式出厂，相当大的部分是后续加工装置的原料，因此，常减压蒸馏又被称为原油的一次加工。

常减压蒸馏通常包括三个工序：原油的脱盐、脱水；常

压蒸馏；减压蒸馏。

原油的脱盐、脱水又称预处理。从油田送往炼油厂的原油往往含盐（主要是氯化物）、带水（溶于油或呈乳化状态），可导致设备的腐蚀，在设备内壁结垢和影响成品油的组成，需在加工前脱除。常用的办法是加破乳剂和水，使油中的水集聚，并从油中分出，而盐分溶于水中，再加以高压电场配合，使形成的较大水滴顺利除去。

常压蒸馏的目的是把原油按沸点范围分为汽油、煤油、柴油各个馏分，这些馏分直接由塔内分出，故称直馏馏分，塔底残余油称为常压渣油，又称重油，作为减压蒸馏或二次加工的原料。常压蒸馏的主要操作条件是：蒸馏塔塔顶压力接近常压（大气压），塔内各处温度与原油的组成和产品要求有关，塔底温度约为 350°C 。

减压蒸馏是对常压渣油继续蒸馏分出有用的馏分。采用减压操作是为了降低蒸馏温度，防止常压渣油在长期高温下加热发生化学变化和结焦影响正常操作。减压蒸馏可蒸出柴油、润滑油和二次加工原料，塔底产物常压下沸点在 500°C 以上，可制沥青、石油焦，也可作燃料。减压蒸馏塔塔顶压力为 $2\sim 8$ 千帕（相当大气压的 $2\%\sim 8\%$ ），对应塔底温度一般不超过 400°C 。

常减压蒸馏的流程示意图见图 2-1。

经脱水、脱盐的原油经加热后进入初馏塔，塔顶蒸出轻汽油。塔底出料再加热至 370°C 进常压塔，塔顶蒸出汽油馏分，塔的中部侧方开有 3 个出料口（侧线），常压一线产品为煤油馏分，常压二线产品为轻柴油馏分，常压三线为重柴油馏分。

常压塔底的常压渣油经加热至 400°C 后进入减压蒸馏

塔。塔的真空由水蒸气喷射泵或机械式真空泵抽气形成。减压塔顶蒸出柴油馏分，侧线一般有 4 个。

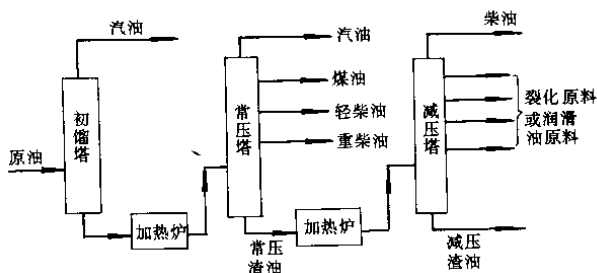


图 2-1 常减压蒸馏流程示意图

原油经常减压蒸馏的产率主要取决于原油性质。大庆原油属石蜡基石油， 130°C 以前汽油馏分的收率为 4.2%， $130 \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的喷气燃料馏分为 9.9%， $240 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的轻柴油的馏分约 14.5%，三者合计只有 34.6%。 $350 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的馏分约 29.7%，减压渣油为 41.7%。山东胜利油田属中间基石油， 200°C 以前馏分为 7%， $200 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 馏分约 18%， $350 \sim 525^{\circ}\text{C}$ 馏分约 30%，减压渣油约 45%。这表明单靠常减压蒸馏无法满足社会对汽油、柴油的需求，只有对 350°C 以上的馏分继续加工，增加汽油、柴油供应，同时合理利用该馏分生产润滑油、石蜡、石油焦。这些加工被称为原油的二次加工。

2. 催化裂化

催化裂化是在热裂化工艺上发展起来的。裂化过程是把沸点较高即分子中含碳数较多的原料受热、催化剂作用，分子发生破裂，由大分子转成较小分子，对应沸点、粘度下降