

石油化学合成

〔苏联〕M·A·达林 著

孙 锡 文 译

中国工业出版社

81.713
210

石油化学合成

〔苏联〕M·A·达林 著

孙锡文 译

2/224/08

中国工业出版社

本书以通俗易懂的形式討論石油原料化学加工的工业过程。作者从許多石油化学合成的产品中,选述了对生产塑料、合成橡胶和合成纤维具有最重要意义的中间产品。书中首先叙述不饱和烃(乙烯、丙烯、乙炔、丁二烯和异戊二烯)的制取过程,然后叙述以不饱和烃为基础的一些合成。在叙述苏联及国外的生产流程时,作者还进行了工程和技术经济的评价。

本书对欲了解石油化学加工及加工方法的各专业工程技术人員有所裨益,是一本可供他們閱讀的普及讀物。

М.А. Далин
НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ
Госхимиздат
Москва 1961

* * *
石油化学合成
孙锡文 译
*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京东单阔路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*
开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $3\frac{1}{4}$ · 字数 66,000
1964年10月北京第一版·1964年10月北京第一次印刷
印数 0001—3,160 · 定价 (科四) 0.36 元

*
統一书号: 15165 · 3427 (化工-305)

目 录

引言	1
烯烃的生产	5
烃类气体的分离	13
热解气体的压缩、净化和干燥	16
乙烯、丙烯的浓缩及其净化	18
乙炔的生产	23
丁二烯和异戊二烯的生产	31
丁二烯	32
异戊二烯	37
乙醇	42
乙烯硫酸水合法	42
乙烯直接水合法	46
异丙醇和丁醇	52
异丙醇的生产	52
仲丁醇的生产	55
乙苯和异丙苯	57
苯酚和丙酮	62
环氧乙烷	68
丙烯腈	73
对二甲苯和对苯二酸二甲酯	79
聚乙烯和聚丙烯	85
乙烯的聚合	85
丙烯的聚合	95
聚烯烃类合成过程的改进	96
参考文献	98

07472

引 言

为了以最快的速度发展化学工业，应当对以石油原料为基础生产合成纖維、塑料、橡胶以及溶剂、洗滌剂、医药和其他合成产品的化学工业部門予以很大的注意。

在国民經济中应用高聚物的經济效果和重要性是众所皆知的。这些产品的多品种对滿足国民經济的需要而言是必需的。由于对它們的质量要求日益增长，因而，其品种应当不断扩大。因为工艺过程迅速地被更先进的方法所逐渐代替，所以縮短時間从速建立新的生产是很重要的。

石油化学合成发展的現阶段特点是要求特別高的原料純度。低估这种要求，常常会使原、材料的消耗量大大增加，使产品质量变坏。

例如，在組織異丙苯生产的初期，对苯和丙烯的純度沒有給予足够的重視（在丙烯中含有丁二烯、異丁烯等杂质）。这就导致了苯和丙烯消耗量的增加以及異丙苯质量的显著变坏。用这种異丙苯在进一步加工成苯酚和丙酮时，副反应加强，过程的全部指标恶化。在以直接水合法生产乙醇中，新鮮乙烯，特別是循环乙烯沒有足够的淨化，就会使催化剂过早的結焦。

如用某些不純的原料来生产烷基苯、乙醇和一些其他产品，虽然指标变坏，終究还是可以得到产品；而用純度不够的乙烯和丙烯来生产聚乙烯和聚丙烯，則实际上是不能實現的。

正是由于低估原料純度的重要性而使許多合成材料制备过程的制定工作受到拖延。因此,对原、材料质量工艺要求的論証, 和对这些材料净化方法的研究必需給予特別地重視。

乙烯、丙烯、丁烯、乙炔和其他烴类是石油化学合成的主要原料。我們分別研究它們的利用途径。

乙烯 在石油化学合成中乙烯的利用量最大。在乙烯的基础上大規模的制取乙醇、环氧乙烷、聚乙烯、苯乙烯、二氯乙烷和其他产品。

下面的指标是美国〔1〕最近几年乙烯消耗的分配情况:

乙烯比率, %	1954年	1956年	1960年 (預測)
生产乙醇.....	30	25	24
环氧乙烷.....	25	29	29
聚乙烯	10	17	20
苯乙烯	11	11	10
其他产品 (其中 有二氯乙烷、氯 乙烷等等)	24	18	17

由上列数据可見, 在美国, 最近几年各主要生产部門的乙烯消耗比例有很大的改变。即是: 乙烯消耗在生产聚乙烯上的比率由10%提高到20%, 并有繼續增长的趋势, 同时乙烯用于生产乙醇和氯有机化合物方面的比例却降低了。

在苏联, 由乙烯生产乙醇的規模直到現在还超过生产其他产品的許多倍。在目前的七年計劃中, 聚乙烯的生产将会有很大的增长。环氧乙烷的生产将成为消耗乙烯的很大部門, 环氧乙烷将通过乙烯直接氧化来制取。苯乙烯的生产也将有所增长; 以乙烯为基础的氯有机化合物的生产增长最小。

丙烯 用丙烯能合成这样一些有价值的产品, 如聚丙

烯、異丙苯（以及以它为原料制取苯酚和丙酮）、甘油、3-氯-1,2-环氧丙烷（Эпихлоргидрин）、生产洗滌剂用的丙烯四聚体和甲基苯乙烯等等。最近由丙烯和氨一步工业合成丙烯腈是很有意义的。

聚丙烯是极有价值的聚合材料。它比聚乙烯有更高的熔点，因此可用来生产热稳定性較高的制品。此外，以聚丙烯为基础能制出优质合成纖維。

異丙苯的生产現已达到相当大的規模，今后将有更大的增长，因为由異丙苯可以制取最便宜的苯酚，而苯酚的需要量是很大的。

同样，甘油和 3-氯-1,2-环氧丙烷也将大量的生产，但当前更重要的是改善这些产品的生产工艺流程。此外，最近进行的工作証明，乙烯与丙烯共聚时可以得到优质的橡胶。

可見，在乙烯和丙烯的基础上能够得到对国民經济极其需要的多品种的合成材料。这些产品主要是在新建的和新設計的工厂及联合企业中制造。此外，大量的聚乙烯、聚丙烯、环氧乙烷和其他重要产品也可以在現有的合成酒精工厂里組織生产。在炼油厂中也有丙烯資源，这就是热裂化和催化裂化的丙烷-丙烯餾份。从这种餾份中分出浓丙烯是很容易的，尤其是要考虑到，这种丙烯餾份几乎不含有有害杂质。因此，在炼油厂中組織聚丙烯的生产是合理的。

因而，除了建設新的工厂和联合企业以外，也有可能在今有的化工厂和炼油厂中組織合成材料及其制品的生产。

丁烯和戊烯 用裂化气体的丁烷-丁烯餾份来合成橡胶是很有前途的。

丁烷大部分含于油田伴生气中，而大部分丁二烯是从这种原料制得的。在伴生气的基础上同样也可以組織異戊二烯

橡胶的生产。異戊二烯正打算用異戊烷脫氢的方法来制取，而異戊烷很容易由伴生气和气体汽油中分离出来。

通用橡胶的主要单体是丁二烯和異戊二烯，它們能够由丁烷和異戊烷直接一步合成，或經過中間形成丁烯和異戊烯而两步合成。

当然，丁二烯和異戊二烯可以直接由各种丁烯和異戊烯来合成。这种合成过程比由飽和烴合成要容易得多。

大量的丁烯含在裂化气体中。因为裂化过程，特别是催化裂化过程将会得到大力发展，所以我們應該更合理地利用这些資源来制取合成橡胶。丁烯和異戊烯的分离以及它們的最簡單的化学加工过程最好是直接建立在石油炼厂中。

乙炔 用乙炔可以制造大吨位的对国民經济极其重要的合成材料。用氯化氢处理乙炔能够制得氯乙炔，氯乙炔进一步聚合成聚氯乙炔。由乙炔和氯化氢合成氯丁二烯，它是合成橡胶的单体。由于氯丁橡胶具有高强度很好的弹性以及耐汽油和油脂，因而大量的用来制造工业用橡胶制品。以乙炔和氢氰酸为基础能够制取生产丁腈橡胶的丙烯腈，丁腈橡胶对油脂和液体烴类具有高度稳定性。丙烯腈的聚合体是合成能成功地代替羊毛的纖維的原料。为了生产必需数量的这类产品，乙炔的产量計劃增加許多倍。

到目前为止，电石法是苏联制造乙炔的唯一方法。除了这个方法外，将大力发展更經濟的用气态烴类和液态石油产品来制造乙炔的方法。由于建立乙炔大工业生产的必要性，所以應該加紧进行改善設備結構和提高設備生产能力的工作。

既然以乙炔为基础的許多合成过程都关联到氯，或更确切地說，需要氯化氢，所以塑料的生产，首先是聚氯乙炔的

生产，应当建立在有氯气車間的工厂里。

可見，大量合成材料的生产可以建立在現有的炼油厂、合成酒精厂和拥有氯气車間的工厂里。在現有的工厂里建立新的装置，不需要很長時間和大量投資；这些装置也能够用来作改进新过程的試驗装置。从而可以大大促进和加快在新建的大型工厂里組織石油化学生产。

烯烴的生产

在不飽和烴类中，乙烯、丙烯、丁烯和戊烯是石油化学合成的主要中間产品。它們主要是由气态烷烴和液态石油产品的热解而制得。热解过程是在1875年由杰出的俄国工程师A.A.列特尼（Летний）发明的〔2〕，他把重质石油残渣进行热解，目的是为了制取煤气。同时他也詳細地研究了所得气体和液体产物的組成。更大規模的热解过程是于第一次世界大战的年代里在俄国实现的，其目的是为制取甲苯。除了甲苯和其他芳烴外，还得到40%含大量乙烯和丙烯的气体。

在石油产品高溫热解初期的研究工作中，B.B.貝佐夫（Бнзов）的工作也是應該指出的，他起初的目的是制取丁二烯。热解过程是于曲頸甌中，在800°C和很短的接触時間下进行的；这时得到的含有大量不飽和烴（乙烯、丙烯和丁二烯）的气体产率很高。由于建造所需要設備的困难，并因为在那个年代里沒有提出除丁二烯以外的所有其他气体組成（乙烯、丙烯）的綜合利用問題，这个有意义的工作停止了。

苏联現在利用在油田伴生气中、热裂化和催化裂化的气体中所含有的乙烷、丙烷和丁烷以及液体烴类作为高溫热解的原料。

下面列出杜伊瑪茲 (Туймазы) [3] 油田伴生气的大致組成 (%重量) :

甲烷.....	22~28
乙烷.....	20~23
丙烷.....	24~28
異丁烷.....	3~5
正丁烷.....	10~13
異戊烷.....	2.5~3.5
正戊烷.....	3~5
氮气和二氧化碳.....	5~8

由上列数据可見，在油田伴生气中含有大量的乙烷、丙烷，它們經過高溫熱解能够得到乙烯和丙烯。在伴生气中也含有丁烷和異戊烷，它們是制取合成橡胶单体——丁二烯和異戊二烯的寶貴原料。

熱裂化和催化裂化气体成分，由于原料和操作过程条件的不同而各異 (表1)。

液体烴类中最适宜的高溫熱解原料是气体汽油和低辛烷值的直餾汽油-里格洛因餾份。为了制取烯烴也可把較重的石油餾份进行熱解，但是在这种条件下其目的产物比輕质餾份，特別是在气体的熱解时要低得多。美国現在利用乙烷、丙烷、丁烷和部分的低沸点低辛烷值汽油餾份作为熱解原料。在英国、意大利和法国是把汽油-里格洛因餾份进行熱解的；其过程的条件是根据得到最大的不飽和烴总收率而确定。在西德，重质石油产品是熱解的原料，但是也存在有利利用較輕原料的傾向。

烴类熱解的热力学和动力学数据表明，为了增加气体烯

热裂化和催化裂化气体的平均组成 (%重量) 表 1

成 份	热 裂 化	催 化 裂 化	
		460°C	490°C
氢	0.3	1.1	1.3
甲 烷	18.0	5.8	7.1
乙 烯	2.7	1.5	2.0
乙 烷	16.0	5.0	4.6
丙 烯	8.0	9.0	12.0
丙 烷	20.0	11.0	10.0
丁 烯	2.0	13.0	20.0
丁 烷	5.5	19.0	17.0
异 丁 烯	4.5	7.0	3.0
异 丁 烷	7.0	1.0	3.2
戊 烯	3.0	5.5	5.8
戊 烷	4.0	14.5	14.0
正 戊 烷	9.0	6.6	—

烃，特别是乙烯的产率，最适宜的条件是高温、短时间接触和低的分压。应当指出，当一定类型的原料热解时，为了使目的产物达到最大产率，对每一个所选定的温度要有一定确定的接触时间。温度提得愈高，最适宜的接触时间愈短。在热解过程中，为了减低所得产物的分压，可向反应区域通入水蒸汽。

正如К.П.拉夫洛夫斯基 (Лавровский)和 А.И.布洛特斯基 (Бродский) [4]所指出的，在某一温度下最适宜的反应时间 (τ) 可以根据经验数据，利用阿累尼乌斯方程式进行近似的计算：

$$\tau = A \cdot 10^{-\frac{B}{T}}$$

式中 A 和 B 是经验系数。

计算指出，当乙烷裂解时，温度为1000°C， τ 值约为百

分之一秒，而温度为 850°C ， τ 值为一秒左右。

通常在工业上气态烷烃热解是在 $780-850^{\circ}\text{C}$ 下进行的。在表 2 中所列为当接触时间为 1 秒时，乙烷、丙烷和丁烷馏份热解过程的各项指标。

气态烃的热解

表 2

指 标	乙烷馏份	丙烷馏份	丁烷馏份
温度， $^{\circ}\text{C}$	830	800	800
水蒸汽消耗率，%重量.....	15	20	20
单程转化率，%.....	60	85	90
气态烃产率，%.....	97	94	91
不饱和烃产率，%重量①			
乙烯.....	78	40	42
丙烯.....	2	24	17
丁烯.....	1.7	1.8	5.8
液体产品产率 (180° 以前)，%重量...	2	4	4.2

① 考虑到未反应乙烷和丙烷的二次热解。

当乙烷热解时，在得到的热解气体中乙烯体积浓度为 35%，而当丙烷热解时乙烯体积浓度为 30% 左右。

从表中看出，当丁烷热解时，不饱和烃总收率为 65% 左右，也就是说，丁烷同样也是制取乙烯和丙烯的很有价值的原料。

最近经常提出关于建立丙烷催化脱氢的问题，其目的是为了增加丙烯的资源。根据我们的看法，在最近几年这种作法是不需要的，因为丙烷、丁烷和液体石油产品热解时产生大量的丙烯，特别是在保证烯烃（而不仅是乙烯）有最高产率的条件下所进行的热解。例如，当丁烷热解温度由 800°C 降到 775°C ，而其他条件相同时，丁烷的转化率由 90% 降低

到80%，乙烯的产率（按分解的丁烷计算）由42%减少到34%，而丙烯的产率却由17%提高到28%。此外，大量的丙烯可从催化裂化和热裂化的气体中分离出来。由此看来，这些资源的总和，将完全能够满足目前对丙烯需要的增长。

在液体石油产品热解时同样也能得到大量的烯烃（表3）。

液体石油产品的热解

表 3

指 标	气 体 汽 油	汽油-里格洛 因 馏 份			煤油- 粗柴油 馏 份	重质石 油产品
温度, °C.....	810	785	720	750	680	
水蒸汽消耗率, %重量.....	20	75	30	60	60	
气态烃产率, %重量①.....	78	62	58	60	48	
不饱和烃产率, %重量①						
乙烯.....	35	27	21	23	18	
丙烯.....	12	13	15	12	5	
丁烯.....	3	5.5	8	4.8	2.2	
丁二烯.....	1.6	4	4	2.7	0.8	
液体产品产率 (180°C以前), %重量.....	17.8	32	38	27	20	

① 考虑到生成乙烷和丙烷的二次热解。

例如，气体汽油热解时，乙烯的产率达到35%，并且生成大量的（17.8%）液体产品混合物，其中含有35%左右的苯。苯的产率按原料计算超过5%。

气体汽油加工的主要条件与丙烷和丁烷馏份的热解条件是相似的，因此上述各原料通常一起进行热解。

汽油-里格洛因馏份热解时，产生较少的乙烯，但能生成大量的液体产品。应该指出，当汽油-里格洛因馏份热解温度提高到800°C时，气体总产率提高到72%，而乙烯的产

率增加到37%。

根据不饱和烃和芳香烃产品（180°C以前的馏份）的产率，汽油-里格洛因作原料较之煤油和重质石油产品有明显的优点。加之由于重质石油产品易于结焦，它们的热加工的工艺流程设计是很复杂的。

在气态和液态烃类热解时得到的焦油中，含有大量的苯（当液体石油产品热解时特别多）。

得到的焦油组成，与热解温度和接触时间有很大关系。例如，热解温度由800°C降低到720°C，并减少接触时间，则在焦油中烯烃含量由百分之几增长到30%，芳烃的含量则急剧地减少，而在800°C热解时所得到的焦油几乎全是由芳烃组成的。

Ю.Г.瑪米达里也夫（Мамедалиев）指出了，如果从油品中分离出沸点在175°C以前的馏份，并使它在425°C和10大气压下与硅酸铝催化剂进行接触，那么，由于氢的重新分配，在其产品中苯、甲苯和二甲苯的含量则大大地增加。

在工业上采用这个过程是颇有意义的。

综上所述，就产生了这样一个问题：用什么样的原料进行热解是最为合算的呢？

我们认为，为了满足在乙烯和丙烯方面的需要，首先最合理的是利用乙烷、丙烷、丁烷馏份和气体汽油，这些资源是十分丰富的。

在某些经济地区，没有足够的这种原料资源时，为了制取补充数量的乙烯和丙烯，应当把低辛烷值汽油和里格洛因馏份加以热解。仅在个别条件下，当没有轻质石油原料时，可以适当的采取存在着许多工艺困难的 重质石油产品的热解。

像上面所指出的，当石油产品热解时主要是生成乙烯和丙烯。在工业上制取丁烯和戊烯主要是采用丁烷、戊烷和異戊烷脫氢的方法。

大量的丁烯和丙烯可在石油产品催化裂化时制取，特别是用流化床催化剂进行的过程。

为了用这种方法增加丁烯的生产量，除了增大生产能力外，必須改变催化裂化的工艺条件，即把过程的溫度再提高 $30^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。这个措施的合理性已由阿塞拜疆石油科学研究所（АзНИИ）在不同溫度下进行催化裂化时所得的数据証实了。

丁烷-丁烯餾份的总产率和其中各成分的組成（占所用原料的%）随着溫度的提高有如下的变化：

	460°C	500°C
丁烷-丁烯餾份·····	10	11
其中：		
丁烯·····	3.3	5.8
丁烷·····	2.2	0.9
異丁烷·····	4.5	4.3

提高溫度时除了增加丁烯的产率以外，还改善了汽油的质量，而汽油的产率仅仅稍有减少。

現在气态烷烴的热解是在管式炉中进行的，它的生产能力約为3吨/小时原料。正在研究制定具有良好传热条件的能力更大的管式炉結構。

同时还采用移动床热载体热解的研究。这个过程在許多方面与催化裂化相似。其区别在于，在系統中循环的不是催化剂，而是惰性的热载体，大部份是焦炭。过程是在較高的溫度（約 800°C ）和短時間接触下进行的。

为了在实际中实现该过程而提出了几种流程方案：

1. 在“上升”的热载体流中热解，此时热解所需要的热量是由在加热器中被加热到 1000°C 以上的循环粉末状焦炭传给。接触过程是在反应管中实现的。循环的热载体沿着管子流动。这时热载体与原料达到有效的混合，并且过程的进行需要最短接触时间。

2. 在“下降”的热载体流中高速热解。在尺寸很小的设备中，赤热“下降”的粉状焦炭与烃类进行接触（接触时间为0.2秒）；从该设备导出后热解产品与焦炭分离，然后自系统排出，而焦炭送到上部的加热器中加热并进行下一个循环。

3. 在粒状热载体层中热解（用粒状焦炭作热载体）。有人建议用过热水蒸汽作为热载体。

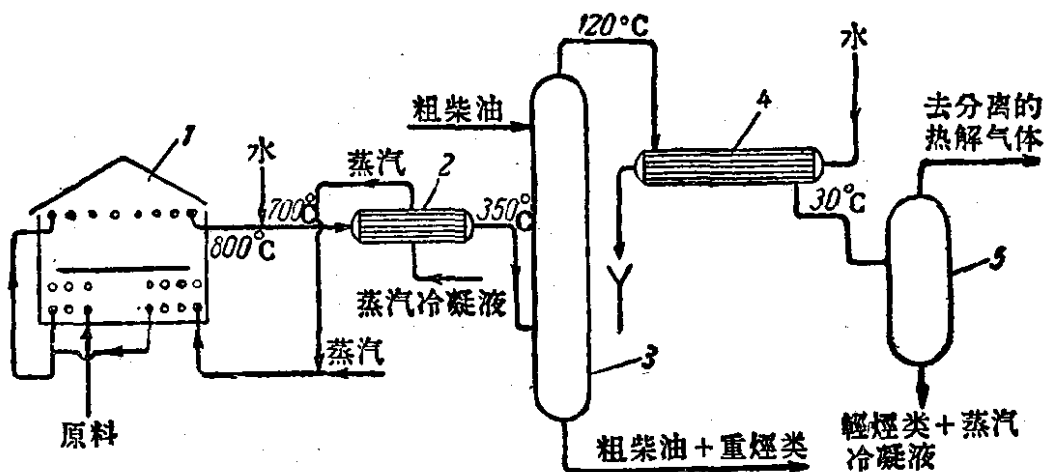


图 1 石油产品裂化装置原则流程图

1—管式炉；2—废热锅炉；3—喷淋粗柴油洗气塔；4—冷却器；5—分离器

这些很有意义的研究，还没超出工业试验阶段。因此在最近几年，对轻质石油原料热解设备的主要型式将是改进了

的管式炉。

石油产品热解装置原则流程图列于图 1 中。

烃类气体的分离

为了制取浓乙烯，工业上现在采用有三种分离烃类气体的方法：

1. 深冷（冷凝）法，是用冷凝，随后再在压力下进行精馏的方法将气体混合物分成各个馏份。采用氨和乙烯进行冷却循环。

2. 吸收-精馏法，这是用吸收，而后再进行精馏分离的方法，将原料气体中除了甲烷和氢以外的所有组份提取出来。

3. 超吸附法，气体的分离是在连续移动的粒状吸附剂的床层中进行的。

文献资料〔5—7〕分析以及操作经验表明，上述方法中的任何一种，都不具备全面的不可争辩的优越性的。例如，超吸附法仅仅是在气体中，欲分离组份含量很低时，与其他方法相比才具有优越性。这种方法应用的必要条件是在活性炭表面上不生成聚合的杂质。

对液态烃类和气态烃类热解气体的分离，既可以采用深冷（冷凝）法又可以采用吸收-精馏法。

在苏联，直到现在吸收法是最为普遍的。这是由于冷凝法要求较复杂的设备。此外，冷凝法还要求被分离气体的成分很稳定，这是不能经常可以保证的，特别是当分离石油炼厂的废气时。但是考虑到今后石油化学合成的发展，它将建立在稳定的和固定的原料基地的基础上，所以必须有分析地