

石油化学合成工艺学基础

上 册

(苏) А. И. 金采斯教授 主編
Л. А. 波托洛夫斯基教授
北京化工研究院有机合成室 翻译

中国工业出版社

81.713
352
=1

石油化学合成工艺学基础

上册

(苏) A. И. 金采斯教授 主编
Л. А. 波托洛夫斯基教授
北京化工研究院有机合成室 翻译

中国工业出版社

本书介绍以石油及气体烃为原料制取各种化学产品：醇、醛、酮、酸、洗涤剂、合成纤维、合成橡胶、塑料等的生产工艺方法。

书中介绍了石油化学生产的工艺流程并简要地讨论了主要设备。叙述了最终合成产品及中间产物的主要物理化学性质及用途。讨论了苏联及其他国家的石油化学生产现状及石油化学工业发展远景。

本书适用于石油及有关气体的加工工厂和化学工厂、设计机构和科学研究部门从事石油原料化学加工和综合利用制取合成产品的广大工程技术人员和科学工作者。

中译本分上下两册出版。1—7章为上册，8—13章为下册。

上册由北京化工研究院有机合成室组织翻译，参加工作有魏文德、胡焱、吴蕴琛、高伯登、凌雅君、蔡惠林、贺英侃、雷行之、熊庆南、陈同豪、刘新香、肖玉昆、郭福义等。全书最后由贺英侃、蔡惠林、雷行之整理，并参加部分校订工作。

上册稿经北京石油学院重有机合成教研室戴衡、王贤清、姜淑嫻、于硕远、李玉华、康静坤诸同志校订。

А. И. ДИЦЕС Л. А. ПОТОНОВСКИЙ
ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ГОСТОПТЕХИЗДАТ МОСКВА 1960

石油化学合成工艺学基础

上册

北京化工研究院有机合成室 翻译

化学工业部图书编辑室编辑(北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 各地新华书店经售

开本787×1092¹/₁₆·印张23⁷/₈·字数523,000

1963年5月北京第一版·1963年6月北京第一次印刷

印数0001—1,397·定价(10-6)3.05元

统一书号：15165·2079 (化工-184)

原 序

按照苏联21次党代表大会提出关于1959—1965年国民经济发展控制数字，在化学及石油化学工业的发展计划中，对于以石油原料及天然气为基础的方法给予了很大的注意。合成高分子材料的生产将得到特别大的发展。例如在七年之内，人造纤维要增加到4倍。其中一些性能最优良的合成纤维将增加到12—13倍。而塑料及合成树脂的增长亦将大于7倍。从石油产品中所制得的合成原料代替消耗于工业目的上的粮食产品，例如制皂等，是一项非常重要的任务。

苏联发展石油化学工业的这种速度，要求我们利用国内在这方面所积累的一切研究成果，并对国外的工业现状进行研究。

在解决我国比较年青的石油化学合成工业领域中化学或工艺学的一些既新颖且复杂的问题时，迫切地需要一些阐述石油及石油气化学加工过程的技术文献。但截至目前，国内关于这个问题的书籍尚感缺乏。

著者希望能在某种程度上为读者补充一下在这个领域中科技文献的不足。但它并不是关于石油化学生产技术的一本百科全书。在书中对大部分已在工业中获得广泛应用的、石油化学合成中最重要并有前途的技术过程，进行扼要的描述，并对这些生产的基本原理加以阐述。

书中描述了分离烃类混合物的方法及设备。当然也论及了工业规模的石油化学生产流程，以及虽尚在试验规模，但极有前途的一些方案。

以精悍的形式描述了所探讨的过程中的化学反应及化学转化，并在一系列的例子中介绍了它们的动力学及热力学过程。简短地描述了石油化学产品的性质及其应用。

在卷首，介绍了国外近15—20年来石油化学工业发展途径及规模的一些基本资料，特别是合成洗涤剂及高分子材料——塑料、合成纤维及合成橡胶等方面。

由于某些石油原料的化学处理方法与煤炭原料的加工方法具有许多共同之点，所以在书中适当地作了一些概略的介绍，以说明利用煤炭及煤焦油作为有机合成工业原料的可能性。

作为大量资料的概括的尝试而言，无疑地本书尚存在不少缺点，因此，作者及编者对读者在阅读此书时所发现的一切批评性意见及要求，均将深致谢意。

上册目录

原序

第一章 石油加工及石油化学合成的发展	1
I. 由石油的直接蒸馏到石油化学工业	1
II. 国外的石油化学合成工业	7
参考文献	26
第二章 石油化学工业原料的生产过程	27
I. 石油的破坏加工——石油化学合成的基本原料来源	27
II. 热裂化	28
III. 气体烃及液体石油产品的热解	33
1. 热解过程的化学实质	33
2. 液体原料的热解	35
3. 气体原料的热解	43
4. 热解过程用的管式炉	50
IV. 石油残油的焦化	51
V. 石油产品的催化裂化	56
1. 催化裂化过程的发展	56
2. 催化裂化过程的动力学和化学机理	59
3. 催化裂化反应基本参数对目的产品产率的影响	61
4. 液体裂化产品的烃类组成	63
5. 催化裂化过程的气体组成	64
6. 在微球形催化剂上进行裂化所得到产品的产率和质量	66
7. 残油原料的催化裂化	68
VI. 汽油馏份的催化芳构化	70
1. 芳构化过程的发展	70
2. 芳构化过程中烃的化学变化	71
3. 催化重整过程的工业发展	75
VII. 石油破坏加工过程的产品在石油化学工业中的应用远景	78
参考文献	81
第三章 烃类气体加工制取乙炔及氢的过程	85
I. 乙炔的制取	85
1. 由甲烷制乙炔过程的热力学和动力学	85
2. 乙炔的生产过程	87
3. 乙炔的提纯	91
II. 烃类气体转化制取氢	93
1. 烃类气体的转化	94
2. 热力学平衡	94
3. 烃类气体转化的催化剂	95
4. 甲烷和水蒸汽在镍催化剂上作用的反应动力学	98

06390

5. 烃类气体转化过程的工艺流程	98
6. 工艺流程的比较	102
7. 高压下烃类气体的转化	104
参考文献	106
第四章 自烃类气体和液体石油产品中分出馏份和工业纯的烃类	108
I. 烃类气体的分离	108
1. 烃类气体混合物的预处理	109
2. 机械杂质的清除	109
3. 硫化物的清除	110
4. 除乙炔	114
5. 气体的脱水	116
6. 分离气体为馏份(分馏)	119
7. 丙烯-丙烷馏份的提取及丙烯与丙烷的分离	121
8. 乙烷和乙烯的提取	124
9. 分取甲烷	133
10. 气体混合物的吸附分离	134
11. 分离烃类气体的几个物理-化学问题	138
II. 分离液态石油产品为馏份吸附	139
1. 吸附过程的实质	140
2. 吸附剂的特性	141
3. 烃类混合物的吸附分离	142
4. 吸附剂的再生	142
5. 吸附速度	145
6. 吸附分离过程的流程	147
7. 吸附分离过程的基本条件	148
8. 工业吸附分离装置的原则流程	150
第三组份存在下的精馏	155
1. 具有第三组份的精馏过程的实质	156
2. 恒沸蒸馏、提取蒸馏和第三组份	157
3. 用恒沸蒸馏和提取蒸馏的某些工业装置原则流程	158
提取	164
1. 提取过程的实质及其所使用的溶剂	165
2. 提取方法和设备	166
3. 用提取法分离石油原料的工业装置的原理流程	167
精密分馏	170
1. 精密分馏过程的特点	170
2. 精密分馏工业装置的概略流程	171
结晶	172
1. 结晶过程的实质	172
2. 溶剂	173
3. 冷却速度	173
4. 主要的设备	174
5. 工业装置概略流程图	174
参考文献	180
第五章 脂肪族含氧化合物的生产	183

I. 乙醇	183
A. 乙烯硫酸水合法制取乙醇	183
1. 反应的化学机理	184
2. 乙烯的吸收	185
3. 吸收产物的水解及醇-水溶液的蒸脱	188
4. 工艺流程及过程的主要指标	189
B. 乙烯直接水合	191
1. 过程的热力学和反应机理	192
2. 水合过程的条件	193
3. 催化剂的制备	194
4. 工艺流程	195
II. 异丙醇和丁醇	198
1. 烯烃的直接水合	199
2. 硫酸水合法	201
3. 硫酸法合成丁醇的工艺过程	205
III. 二元醇	207
1. 乙二醇及其应用	207
2. 乙二醇的制造条件	208
3. 由环氧乙烷制造乙二醇的工艺流程	210
4. 丙二醇	211
IV. 甘油	212
1. 甘油的性质和用途	212
2. 合成甘油的工业生产方法	213
3. 经过二氯丙醇制造合成甘油的工艺过程	216
4. 制造丙烯醇的工艺过程	219
V. 环氧乙烷	220
1. 环氧乙烷的物理化学性质及其用途	220
2. 环氧乙烷的制造方法	223
3. 氯乙醇法制造环氧乙烷的工艺过程	224
4. 乙烯催化氧化制环氧乙烷	225
5. 环氧丙烷的制造和应用	231
VI. 醛与酮	232
甲醛	232
1. 性质和用途	233
2. 生产甲醛的工业方法	233
乙醛	242
1. 性质和用途	242
2. 生产乙醛的工业方法	243
丙烯醛和巴豆醛	244
1. 性质和用途	244
2. 制取丙烯醛的方法	245
3. 巴豆醛	247
丙酮	247
1. 性质和用途	247
2. 生产丙酮的工业方法	248

高級醇	249
VI. 羰基合成法制取醛类	252
1. 羰基合成过程的条件	253
2. 羰基合成的主要产品	254
3. 羰基钴——羰基合成反应中的催化剂	256
4. CO和H ₂ 与不饱和烃化合时的化学变化	557
5. 烯烃的羰基化动力学	262
6. 羰基合成过程的工艺流程	266
7. 丙醛的制备	271
8. C ₆ —C ₈ 混合醛的制备	272
参考文献	274
第六章 基本含氯有机溶剂及其中間产物的制造	280
I. 低碳烃类加工成含氯有机产品的方法	280
II. 甲烷的氯衍生物	285
1. 氯代甲烷的物理性质及化学性质	285
2. 氯代甲烷的用途	286
3. 氯代甲烷的制造条件及生产工艺	287
III. 由乙烯和乙炔制造氯化产物	289
1. 乙烯和乙炔氯衍生物的物理性质和热力学性质	292
2. 乙烯和乙炔氯衍生物的化学性质应用和生产工艺	292
IV. 弗里昂	299
V. 丙烯的氯化产物	300
1. 丙烯氯衍生物的物理性质及热力学性质	300
2. 烯丙基氯	300
3. 二氯丙烷	303
4. 氯丙醇	303
VI. 正戊烷的氯化产物	304
参考文献	305
第七章 合成洗滌物質	307
I. 烷基苯磺酸鈉盐	308
1. 烷基苯磺酸鈉的物理化学性质	309
2. 合成烷基苯磺酸鈉的用途	312
3. 以丙烯聚合体为基础生产烷基苯磺酸鈉的工艺	312
4. 以煤油为基础生产烷基苯磺酸鈉的工艺	325
5. 美国烷基苯磺酸盐生产中的一些特点	328
II. 石油磺酸盐及石油磺酸	330
1. 性质与用途	330
2. 石油磺酸盐的生产工艺	332
III. 烷基磺酸盐	335
1. 性质与用途	335
2. 烷基磺酸盐的生产工艺	337
IV. 仲烷基硫酸盐	341
1. 性质与用途	341
2. 仲烷基硫酸盐的生产	344

V. 非离子型洗涤剂.....	346
1. 性质与用途.....	346
2. 非离子型洗涤物质的工业生产.....	354
VI. 以合成洗涤物质为基础的洗涤剂生产工艺.....	355
1. 往膏状的合成洗涤物质中引入添加组份.....	355
2. 干燥.....	358
VII. 脂肪酸和高级醇.....	359
1. 合成脂肪酸的应用.....	360
2. 原料(石蜡)及其氧化前的处理.....	360
3. 石蜡氧化的反应机理和过程的动力学.....	361
4. 合成脂肪酸生产过程的工艺流程.....	363
5. 制取脂肪酸工艺过程的合理途径.....	368
6. 石蜡直接氧化制取高级脂肪醇的工艺.....	369
参考文献.....	371

第一章 石油加工及石油化学合成的发展

I. 由石油的直接蒸馏到石油化学工业

“石油化学生产”一词，应该理解为由各种石油加工产品以及由油田气与天然气来生产不同类型的烃类，并由这些烃类生产各种化学产品的总称。

大吨位石油化学生产所用的原料，大多数为：

- 1) 油田伴生气；
- 2) 天然气；
- 3) 石油的直馏馏份；
- 4) 热裂化及催化裂化气；
- 5) 热解气；
- 6) 热裂化及催化裂化产物的液体馏份。

利用不同的方法分馏上述各类原料，或是将其进行热加工及催化加工，可获得：

- 1) 由甲烷到戊烷的饱和脂肪烃；
- 2) 由C₂到C₁₆的单烯烃，单独的或其混合物；
- 3) 双烯烃——丁二烯，异戊二烯等；
- 4) 具有饱和及不饱和侧链的芳香烃——苯、甲苯、乙苯、丙苯、丁苯、二甲苯、苯乙烯、甲基苯乙烯等。

从各种气体，从石油原油生产中间产品及化学过程所需的原料，通常都在石油加工厂及联合企业中进行。人们广泛地利用热法及催化法，或是两法结合地进行。

人们采用了极其不同的催化过程——气态、液态及固态（粒状的及粉状的）催化剂，采用固定床或是流化床或是其他形式。

以石油原料、天然气及油田气为基础的化学产品的生产，应用着极不同的方法——热反应，光化合成，高压合成（至700气压），催化反应等。近年来更利用超声波、放射性辐照、超高压（至1500气压）等方法。

生产基本上是以连续法进行，循环法及间歇法则用得较少。

作为石油化学合成原料的石油加工一般过程

石油的直接蒸馏产品是其各种较宽的馏份——汽油，煤油，柴油，重油及残油。在较少的情况下蒸馏是为了获得为制取苯、甲苯、二甲苯等特殊加工所需的窄馏份。

自1914—1915年开始，由于汽车及以后的航空事业的迅速发展，蒸馏石油所得的汽油已变得不足，而煤油则显得过多。

所形成的复杂局势，已经用热裂化法，即在40个气压下将煤油及重残余馏份加热至480—540°C或470—490°C使其分解的方法中找到了出路，例如在热裂化东部含硫石油的重油时，可生成25—27%终馏点为200°C的汽油，7—8%的气态烃，以及初馏点为200°C以上的残渣。

热裂化的现代设备主要是处理重油(мазут)、渣油(гудроны)、半渣油(полугудроны), 及催化裂化的重柴油(тяжелый газойль)。此时会生成所处理原料重量0.6—0.8%的丙烯, 及1%的丁烯, 即在热裂化时所获的不饱和气体烃, 相对来说其量不多, 但如果考虑到石油热裂化的规模, 则可供作化学工业所需的烯烃的绝对数量还是很可观的。

表 I .1 所示为在热裂化及两种催化裂化方法中的低级不饱和烃的产率。

表 I .1 各种催化裂化及热裂化工业方法中气态不饱和烃的可能产率

不 饱 和 烃	下列方法中的产率, 吨/百万吨原油①			
	沸点 > 500°C 的渣油焦化	渣 油 热 裂 化	350—500°C 催化裂化及催化精制	
			浅 度 加 工	深 度 加 工
乙烯+乙烷	9000	3100—4450	2500	3300
丙烯	3100	3000	7000	8200
丁烯	5000	2300—5000	9700	14000
戊烯	—	—	11000	7400

①近似计算。

热裂化气中, 烯烃的浓度, 已能使其以纯态分出, 并达到聚合成相应高聚物时所需的纯度。

在蒸馏含硫石油时, 可析离出相当量的 H_2S 。在裂化不同的含硫石油馏份时, 还可获得更多的 H_2S 。收集 H_2S 并继续之以加工, 可获得较多数量的元素硫及硫酸, 组织这种生产是极其合算的, 这样可降低全部石油加工产品的成本。

特殊的石油加工过程

根据汽车, 特别是航空发动机结构的发展, 出现了大压缩系数及大进气压力的发动机, 这便促使我们有必要来提高燃料发热量。因此对 1 公斤燃料而言每提高 100 甚至 50 大卡热量都是具有很大的意义的。由于对汽油提出了特殊的要求, 无论是直馏馏份及热裂化产物都已不能满足要求了。

为了满足这种需要, 人们特别地研究并广泛地发展了直链烷烃异构化及芳构化的方法, 以制取一定的环烷烃类。在个别情况下, 探索了在大规模情况下合成结构比较复杂的单体烃的方法。

大规模生产异辛烷(3, 5, 5-三甲基戊烷), 异丙苯等的烷基化过程已经研究并已实现。

发动机制造的发展, 使得非有这类的烃类不可, 如果没有它, 便会在一定的阶段明显地阻碍发展。在许多国家中(如苏联、美国、法国、意大利等等), 都在大规模地发展旨在建立这些烃类生产的工作, 并收到了肯定的结果。

还应该扼要地谈到在 550—560°C 间进行的石蜡热裂化的问题。它是制备碳原子数由 2 至 12—15 或较高的正构单烯的原料。

为了生产低碳的烯烃 ($C_2—C_4$), 可成功地利用上述加工相应直链烷烃的方法。如

果不計一氧化碳及氫的合成法，則石蜡裂化^①是唯一的应用于工业規模的高碳直鏈烯烴合成法。

由四十年代开始，石油及化学工业对个别的低碳芳香烴——苯、甲苯、二甲苯等的耗用量有了显著的增加。

大量增产这些烴类时，现实可能性最大的仍在于石油加工。制取它們的路綫是通过不同类型的烴相互轉化的新催化过程。

但是在石油加工时所得的石油餾份或是石油热加工后所得的气体产物在这种形态下，不适于制备大部分上述脂肪烴及芳香烴之用，需要对石油产物进行精餾，分离出較窄的，有时在1—3°范围内蒸出来的餾份。时常也还要对这些餾份进行深度的精制，以除去其中存在的杂质。这种精制对气体烴的处理特別重要。

因为进一步加工大多是催化过程，它們要利用各种金属、金属氧化物、氯化鋁、以及用得較少的金属硫化物等作催化剂。这些催化剂大部分都对原料烴中的杂质如硫化物、一氧化碳、乙炔、双烯等非常敏感，它們将使催化剂中毒，使活性全部消失或銳减，所以对原料要求有較高的純洁性。

石油产物特殊加工的基本步骤有五：1)催化裂化；2)烷基化；3)聚合；4)异构化；5)芳构化。

不同方法的催化裂化，由四十年代起已获得了巨大的发展，催化裂化温度为450—510°，压力1.5—2.5气压。催化剂为球状或微球状(микросферические)的天然或合成的硅酸鋁。

催化裂化的原料是煤油及索拉油直餾餾份，及包括粘度高的重质产品等在內的二次蒸餾的产物。

在工业上現有的催化裂化法中，有固定床及移动床法。所用催化剂有片状的、球状的、微球状的及粉状的。

催化裂化比热裂化法优点在于它是在較低温度下进行。得到較清彻的石油产物——汽油、柴油机燃料組份及大量的气态烴(其中包括丙烯、丁烯及异丁烯)。

此外，在催化裂化时，所得之汽油一般含有許多异构化的脂肪烴及芳香烴，这样可以大大地提高作为現代化发动机燃料的汽油质量。

自石油化学工业观点看来，催化裂化不同于热裂化法之处在于它的气体产量甚高。在催化裂化气中，丙烯、正丁烯及戊烯的含量大大高于热裂化气中的含量(見表 I .1)。

例如，在催化裂化时由沸点范围200—350°內餾出的餾份(并繼之以精制)中，可获得3.0—3.5%丙烯，3.0—3.5%丁烯，5—7%异丁烷，4.5—5.5%戊烯及戊烷(在精制蒸餾物时)。

催化裂化汽油含有大量的芳香烴。

在催化裂化时由沸点范围200—350°的餾份，可获得汽油餾份达25%，其中含芳香烴量为30—45%(1.5—3%苯，6—9%甲苯，3—4%乙苯及約15%二甲苯)以及大量的异戊烷。

^① 固体石蜡可进行氧化以制取合成脂肪酸及合成脂肪醇(并由之合成洗滌剂)。但基本上仅熔点50—54°C，在320—450°C范围餾出的石蜡适于氧化成脂肪酸，而适于氧化成醇者，熔点为28—32°C；熔点高于58°C(餾出温度>450°C)的高熔点石蜡，可进行裂化以制单烯烴。

但在各种生产燃料的裂化法中，由于抽出芳香烃会使商品航空汽油的抗震性大大降低，故仅在不需要这种汽油时才可进行抽取。

重油裂化的轻质液体产物含有显著数量的双烯烃。需要指出，由催化裂化产物中抽出不饱和液态烃，并将其用于化学生产中的可能性迄今尚远未研究。

以烯烃异构化直链烷烃的烷基化反应，使我们有可能获得具有预定结构的脂肪烃。苯的烷基化得到相应的烷基苯。

烷基化反应是在各种催化剂——硫酸、磷酸、氢氟酸、三氟化硼、氯化铝等存在下，在由 0—50°C 的低溫或 100—250°C 的較高溫度下，以及 1 至 30—40 气压的压力下进行的。

已掌握了工业规模生产 2,3-二甲基丁烷及 2,2,3-三甲基丁烷、乙苯、异丙苯、丁苯以及烷基化直链烷烃工业混合物的方法。

异构化反应可用来制取下列烃类化合物：

- a) 预定结构的脂肪系化合物（异丁烯、异戊烯）；
- b) 由其它环烷烃合成环己烷的同系物；
- c) 由其它的异构体合成对-二甲苯。

在异构化时，亦用象 $AlCl_3$ 等催化剂。反应是在低溫 (20—50°C) 或高溫 (100—200°C 甚至 400°C)，并在保证进行异构化的烃是处于液相的压力下进行的。

应用异构化方法，可由正丁烷获得异丁烷，由正戊烷获得异戊烷。在催化精制汽油（在硅酸铝催化剂上）的过程中，其中的戊烯可异构化并繼之以氢化而生成异戊烷。利用这个反应，几乎可以把所有 C_5 馏份（占被处理馏份量的 6—7%）轉化成异戊烷。

聚合(迭合) 在石油加工工业中，为了要获得具有高质量组份的航空汽油，以含有丙烯及丁烯的工业裂化气馏份在磷酸催化剂上进行聚合，即可得到具有 $C_6—C_{16}$ 异构结构的高级烯烃混合物。聚合过程根据原料组份的不同而在 40—60 气压及 180—230°C 溫度下进行。

丙烯的三聚体与四聚体，以及丁烯的二聚体与三聚体，现在广泛地用作一系列石油化学生产（合成洗涤剂、醇等）的原料。

芳构化 在石油工业中，由环烷烃及直链烷烃制取芳烃的芳构化反应，是在不同的重整催化剂下进行的。

反应是在不同的催化剂，主要是铂、氧化铬或氧化钨上，于 470—530°C、1—50 气压的条件下进行的。

催化轉化这些烃类化合物为芳香烃的反应，是在 1935 年苏联学者——Н. Д. 泽林斯基 (Зелинский) 以及 Б. Л. 莫尔达夫斯基 (Молдавский) 等人——发现的。它很快即工业化并以这种方法生产芳香烃，至今仍在不断发展。例如在美国仅 1955—1959 年期间，催化重整的能力就发展到了每日处理 87—270 千立方米气体的水平。

当将含 C_5 的工业馏份芳构化时，放出的氢毋須用任何特殊方法精制，即可适用于氢化石油产物。

最重要的芳构化反应的方法是在铂催化剂上进行的铂重整法。为了制取苯，要利用石油直接蒸馏时 65—85°C 范围内蒸出的馏份。制甲苯要利用 85—120°C 的馏份，制二甲苯要利用 120—140°C 的馏份。在制取苯及甲苯时，反应是在 480—520°C，10—20 气压及氢与烃的分子比为 4—10 的条件下进行的。在制取二甲苯时，压力要提高到 30—40 气压以保持催

化剂的工作稳定性。1公斤催化剂一般可以处理达6吨原料，其后催化剂可以进行再生，其寿命可达1—2年。

在催化重整含硫石油馏份时，生成0.3%重量的苯，0.8%甲苯及0.5%混二甲苯。在催化裂化及精制时，可得相应烃类的产率为0.1、0.3—0.5及0.8—0.9%。

上述反应中的主要原料品种及最终产物如表I.2所列。

表 I.2 石油的特殊加工方法

方 法	原 料	催 化 剂	目 的 产 物
烷基化	直链烷烃及单烯烃，苯及单烯烃	硫酸、氯化铝、氢氟酸、三氟化硼等	异构化了的直链烃、乙苯、异丙苯
异构化	直链结构的烷烃	硅酸铝、氯化铝等	烃的异构体
芳构化	直链烷烃、环己烷	氧化铬、氧化钨、铂	苯及烷基苯
聚合	丙烯、丁烯	磷酸	十二烯、壬烯、异辛烯、迭合汽油

所有上述方法都已在石油加工工厂发展起来，并且首先是为了满足各种航空燃料，及某些特殊目的例如生产甲苯的要求。

然而由上列产品可得出如下结论：所有这些过程都是许多现代化学工业生产所用原料及中间体的非常重要的来源。只要举出象异戊烷、苯、乙苯、异丙苯、对二甲苯等例子就足以说明。

由石油馏份或其加工产品，以及天然气与油田气出发，以上述方法加工，能够获得特别是下列不饱和烃：乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、丁二烯、异戊烯等，它们部份应用于石油工业本身，同时也是化学工业价格低廉及高质量的原料。

制取化学加工原料的方法

脂肪烃的脱氢目前已做到了充分完整的研究，并已掌握了大规模工业生产。以下几种脱氢过程最为重要：异戊烷脱氢为异戊烯；正丁烷及异丁烷脱氢为丁烯，然后再由丁烯脱氢为丁二烯。根据某一个方案，丁烷的第一阶段脱氢，是在1个气压及530—600°C及活化了的铬铝催化剂存在下进行。而第二阶段则是在600—650°C，余压70—120毫米汞柱下进行，能作为催化剂的有锌、镁等金属的氧化物以及活化剂及稳定剂（例如氧化铁、铜、钾等〔1〕）。

乙苯脱氢获得苯乙烯，异丙苯脱氢得到甲基苯乙烯。对于这些反应，较好的催化剂也是氧化锌、镁，或铁再加上氧化铜、钾、铬及钙。脱氢反应的条件如下：560—600°C，1个气压，并以大量过热水蒸汽将乙苯稀释。

正是上述苯乙烯及甲基苯乙烯的生产，保证了大吨位的塑料——聚苯乙烯及丁苯橡胶生产的顺利进行。

高温裂解(或称热解)各种烃类化合物的方法广泛用来制备烯类化合物。以重油及煤油-汽油馏份的高温裂解作为生产芳香烃，首先是生产甲苯的方法在先就已获得了发展，但所形成的烯烃在开始时，没有分离出来加以利用，亦未进行进一步的处理。在高温裂解里格罗因、煤油及汽油时，苯的产率相应为8.5%、6.5%、5.5%，甲苯的产率为5.5%、5.2%及5%。

随着直链烷烃及环己烷系烃催化芳构化反应的发展，高温裂解完全失去了它作为生产芳香烃方法的价值。但它作为低碳烯烃，主要是乙烯及丙烯的制法的作用，不仅保持了而且还进一步迅速广泛地发展起来。

用以生产乙烯及丙烯的高温裂解原料，有裂化气、油田气、天然气等的乙烷-丙烷馏份，以及低辛烷值的气态汽油（газовый бензин）与某些裂化产物的液体馏份，例如裂化煤油。

在750—830°C间不用催化剂并在一特殊反应炉中，在2—3气压及水蒸汽存在下的裂解条件获得了最广泛的应用。

在825°C，1—2个气压左右及水蒸汽与乙烷分子比为1:3.5时，高温裂解乙烷时乙烯的单程收率为40—45%，总收率为70—75%重量。在780—810°C高温裂解丙烷时，乙烯收率为原料重量的42—43%〔2〕。在650—750°C高温裂解里格罗因-煤油馏份时，乙烯收率达原料重的10—20%，丙烯11—12%，丁烯4—5%，丁二烯1—3%。

在即将到来的7年中，供大吨位化学生产——乙醇、环氧乙烷、乙二醇、聚氯乙烯及聚乙烯——的乙烯丙烯的主要部份，将由蒸馏出的石油产物、石油加工气及油田气中的乙烷-丙烷馏份进行高温裂解而取得。

还应该扼要地提到高温裂解的一种类型——接触热解（контактный пиролиз），用这种方法在550—600°C下有热载体存在及多量气体循环时，可由各种石油馏出物及重油中获得大量乙烯、丙烯及丁烯。

在对低级烯烃大量需要的情况下，这种接触热解可以与高温裂解法竞争，特别是如果考虑到它对原料的要求不严格时更属如此。

将制取各种燃料用的石油原料进行上述的热裂化及催化裂化时所得的烃类加以利用，同时并对特殊的加工方法加以发展，这就使得在最近7年计划中大規模发展石油化学工业——其中包括塑料、合成纤维、合成橡胶、合成洗涤剂等的生产——时所需的大量不飽和脂肪烃及芳香烃得到了完全的保证。

但是应该指出，在石油加工过程中所获的、石油化学工业所需的烃类通常并非純态，而为含有大量其它化合物之混合物，其精制时常頗費周折，并且需要用石油工业中不用的方法进行。

例如制聚乙烯时所需的乙烯需要具有99.5—99.9%的純度，并且其中乙炔含量不能超过0.01%。化学生产用的二甲苯純度不应低于98.0—98.5%。异丁烯不应低于98.0—99.0%等等。

这种对許多用于化学生产中的石油产品純度的高要求，时常要使用新法的精密分馏、低温精馏，以特殊吸附剂进行的单个烃吸附法，超吸附法等来精制。

苏共21次大会所規定的最近7年内要实现的許多化学生产的順利組織，在很大程度上都将要依靠对近年来烃类分离及精制方法的充分发展与掌握。

图 I .1 所示为制取燃料、潤滑油以及化学生产原料的石油加工总流程。

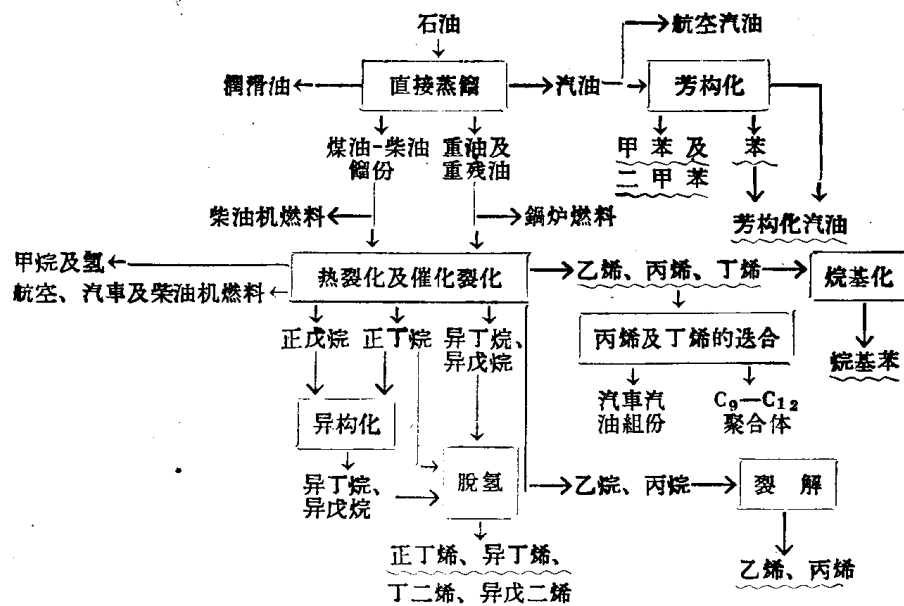


图 I.1 制取燃料、润滑油及石油化学生产原料(下加波紋綫者)的石油加工的一般流程。

II. 国外的石油化学合成工业

近25年来,石油,特别是油田气、炼厂废气和天然气中所含的烃类,在作为化学工业原料来源方面,已具有重大的意义。

在美国,石油化学工业得到了大规模的发展,石油和气体工业充分的提供了烃类原料。在第二次世界大战时期以及战后年代里,这一工业发展尤为迅速。

由以下数据可得出一个石油加工化学化规模的概念:1957年在美国已经有400套以上的石油化学设备[3-4]。

图 I.2 [4] 所示为美国石油化学加工设备数目的增长进程。

1956年美国石油化学工业的投资为五亿七千万美元,而在1957年即达七亿美元[3]。

目前在美国,以石油作为生产有机合成产品原料的价值,超过了煤和苯产品的总和[5]。在无机化学产品的生产方面,利用天然气和石油加工气制取合成氨和硫磺的量亦在增长。

以石油原料为基础进行化学产品的合成,较其它原料的经济效果更加显著[3]。例如,基于天然气加工合成酒精的工厂,较之由食用植物产品制取酒精的工厂,在基建投资上要降低 $1/2-2/3$,而操作费用则降低 $3/4$ 。在合成氨时以天然气代替焦炭,可使每吨商品产品的单位投资平均降低30-35%。

美国石油化学工业近25年来发展速度的数据,是很有意思的:整个工业平均年增长率

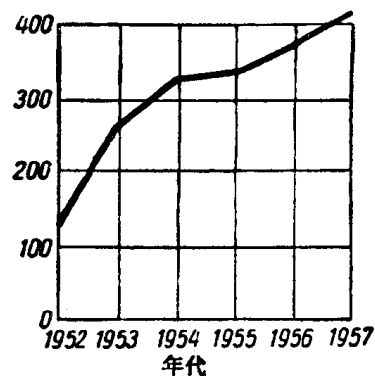


图 I.2 美国石油化学加工设备数目增长状况图

为3%，化学工业为10%，而石油化学工业则为14%〔3〕。

近年来，石油化学工业不仅在有石油化学产品的国家中发展极快，就是在那些不久前完全没有这种产品的国家中，例如西欧各国也发展得很快〔6〕。預計至1962年时，美国的石油化学工业产量，将增加到1955年的两倍〔4,5,7,8〕。表 I.3 所示为其石油化学工业增长的进程〔4〕。其它资本主义国家的石油化学产品生产大約亦增加一倍左右，但其增长量則仅为美国这一工业部門总产量的很小一部分。

英国，法国，西德及其它西欧各国的石油化学生产亦有扩大的趋势。

尽管这些国家的石油化学工业相对地說来尚处于开始状态，但却具有进一步发展这项工业的一切前提。

1955年，西欧各国共生产68.1万吨石油化学产品。在1962年，預計可达186万吨。上述数字分別占这些国家化学工业总产量的1.9和3.4%〔7〕。

1957年，美国石油化学工业的产量已占整个化学工业总产量的26%以上（表 I.3）。

表 I.3 美国石油化学产品和整个化学产品的生产規模

年 代	化学产品的总量, 百万吨	石 油 化 学 产 品	
		百 万 吨	占化学产品总量的%
1930	—	0.06	1
1953	51.9	11.3	22
1954	52.0	12.0	23
1955	61.1	14	23
1956	64	15	24
1957	70	17	24
1958 ^①	74	20	28
1960 ^②	86	27	33
1965 ^③	120	52	44
1967 ^④	133	62	46

①估計的生产規模。

美国石油化学工业所需用的石油原料，在石油加工总量中的比重，由1930年的0.02%增长到1957年的1.45%，至1965年时将增长到2.3%〔9〕。

1957年美国石油化学产品的产值，在各种化工产品的总产值中所占百分数如下〔10〕：

在脂肪族产品中.....	占82%
在芳香族产品中.....	占76%
在无机产品中.....	占16%

各种石油化学生产所用的原料，是油田气、天然气，以及炼厂气中的烴类（乙烷和丙烷餾份和液体石油产品中的裂解产物，以及这类原料的催化加工产物）。

图 I.3〔3〕是由石油原料和气体原料制取最重要的石油化学产品及半成品的化学加工基本方向图。

目前石油烴类是制取5000种以上化学产品的工业原料〔4〕。

在表 I.4中，不仅列出了美国以石油工业原料为基础而制得的一切最重要的化学产品，而且也包括了以炼焦化学工业，食品工业和木材工业为基础所制得之产品〔11〕。大部