

## 七、高分子化学合成与石油化学工业的发展

回顾有机化学工业发展的历史，我们可以发现在原料利用路线上，20世纪经历了巨大的转变。在19世纪，随着冶金工业的发展，煤焦油化学给有机化学带来了巨大推动，使芳香族化合物的理论和实验提高到较高水平。随之而来的是有机合成染料的大发展，给地球上增加美妙的色彩。可以这样说，19世纪的有机化学工业是以煤焦油为原料的化学工业。第二次世界大战以后的石油化工和聚合物工业促进了烯烃化学的发展，而金属有机化学，特别是过渡金属有机化学对于石油化工和聚合物工业的作用又是十分巨大而且是关键性的。如今石油化工和聚合工业已成为近代工业发展的巨大支柱，并且以琳琅满目的众多合成产品出现在人类社会活动的各个方面。可以这样说，20世纪的有机化学工业是以石油为原料的化学工业。合成橡胶、合成纤维以及塑料工业通常称石油化工的下游工业。

石油化工是20世纪20年代兴起的以石油为原料的化学工业。起源于美国，初期依附于石油炼制工业，后来逐步形成一个独立的工业体系。第二次世界大战前后在欧洲继起，60年代又进一步扩大到日本及世界各国，使世界化学工业的结构和原料体系发生重大变化，很多化学品的生产从以煤为原料转移到以石油和天然气为原料，石油化学的新工艺、新产品不断出现。70年代初，美国石油化工生产的各种石油化学产品，多达数千种，当前石油化工已成为各工业国的重要骨干工业，所生产的乙烯量已成为国力的标志。

### （一）初创时期

随着石油炼制工业的兴起，产生了越来越多的炼厂气。1917年美国C·埃利斯用炼厂气中的丙烯合成了异丙醇。1920年，美国新泽西标准油公司采用此法进行工业生产。这是第一个石油化学品，它标志着石油化工发展的开始。1919年联合碳化物公司研究了乙烷、丙烷裂解制乙烯的方法，随后林德空气产品公司实现了从裂解气中分离乙烯，并用乙烯加工成化学产品。1923年，联合碳化物公司在西弗吉尼亚州的查尔斯顿建立了第一个以裂解乙烯为原料的石油化工厂。在20—30年代，美国石油化学工业，主要利用单烯烃生产化学品。如丙烯水合制异丙醇、再脱氢制丙酮，次氯酸法乙烯制环氧乙烷，丙烯制环氧丙烷等。20年代，H·施陶丁格创立了高分子化合物概念；W·H·卡罗泽斯发现了缩聚法制聚酰胺后，杜邦公司1940年开始将聚酰胺纤维（尼龙）投入市场。表面活性剂烷基硫酸伯醇酯出现。这些原来由煤和农副产品生产的新产品，大大刺激了石油化工的发展，同时为这些领域转向石油原料创造了新的技术条件。这时，石油炼制工业也有新的发展。1936年催化裂化技术的开发，为石油化工提供了更多低分子烯烃原料。这些发展使美国的乙烯消费量由1930年的14kt增加到1940年的120kt。

### （二）战时的推动

第二次世界大战前夕至40年代末，美国石油化工在芳烃产品生产及合成橡胶等高分子材料方面取得了很大进展。战争对橡胶的需要，促使丁苯、丁腈等合成橡胶生产技术的迅速发展。1941年道氏化学公司从烃类裂解产物中

分离出了二烯作为合成橡胶的单体；1943年，又建立了丁烯催化脱氢制丁二烯的大型生产装置。1945年美国合成橡胶的产量达到670kt。为了满足战时对梯恩梯炸药（即TNT）原料（甲苯）的大量需求，1941年美国研究成功由石油轻质馏分催化重整制取芳烃的新工艺，开辟了苯、甲苯和二甲苯等重要芳烃的新来源（在此以前，芳烃主要来自煤的焦化过程）。当时，由催化重整生产的甲苯占全美国所需甲苯总量的一半以上。1943年，美国杜邦公司和联合碳化物公司应用英国卜内门化学工业公司的技术建设成聚乙烯厂；1946年美国壳牌化学公司开始用高温氧化法生产氯丙烯系列产品；1948年，美国标准油公司移植德国技术用氢甲酰化法（见羰基合成）生产八碳醇；1949年，乙烯直接法合成酒精投产。石油化工的不断发展，使美国在1950年的乙烯产量增至680kt，重要产品品种超过100种，石油化工产品占有有机化工产品的60%（1940年仅占5%）。

### （三）蓬勃发展

50年代起，世界经济由战后恢复转入发展时期。合成橡胶、塑料、合成纤维等材料的迅速发展，使石油化工在欧洲、日本及世界其他地区受到广泛的重视。在发展高分子化工方面，欧洲在50年代开发成功一些关键性的新技术，如1953年联邦德国化学家K·齐格勒研究成功了低压法生产聚乙烯的新型催化剂体系，并迅速投入了工业生产；1955年卜内门化学工业公司建成了大型聚酯纤维生产厂；1954年意大利化学家G·纳塔进一步发展了齐格勒催化剂，合成了立体等规聚丙烯，并于1957年投入工业生产。其他方面也有很大的发展，1957年美国俄亥俄标准油公司成功开发了丙烯氨氧化生产丙烯腈的催化剂，并于1960年投入生产；1957年乙烯直接氧化制乙醛的方法取得成功，并于1960年建成大型生产厂。进入60年代，先后投入生产的还有乙烯氧化制醋酸乙烯，乙烯氧氯化制氯乙烯等重要化工产品。石油化工新工艺技术的不断开发成功，使传统上以电石乙炔为起始原料的大宗产品，先后转到石油化工的原料路线上。在此期间，日本、苏联也都开始建设石油化学工业。日本发展较快，仅十多年时间，其石油化工生产技术已达到国际先进水平。苏联在合成橡胶、合成氨、石油蛋白等生产上，有突出成就。

石油化工新技术特别是合成材料方面的成就，使生产上对原料的需求量猛增，推动了烃类裂解和裂解气分离技术的迅速发展。在此期间，围绕各种类型的裂解方法开展了广泛的探索工作，开发了多种管式裂解炉和多种裂解气分离流程，使产品乙烯收率大大提高、能耗下降。西欧各国与日本，由于石油和天然气资源贫乏，裂解原料采用了价格低廉并易于运输的中东石脑油，以此为基础，建立了大型乙烯生产装置，大踏步地走上发展石油化工的道路。至此，石油化工的生产规模大幅度扩大。作为石油化工代表产品的乙烯，1980年全世界产量达到35.8Mt，创历史最高水平。1960年以后，有机合成原料自煤转向石油和天然气的速度加快（见表13-2）

表 13 - 2 石油化工较发达国家的有机合成原料结构

年份	石油、天然气在有机合成原料中所占的比例 (%)			
	美国	联邦德国	法国	日本
1960	88	50	50	55
1975	98	90	90	90

#### (四) 新阶段

70年代,国际石油价格发生了两次大幅度上涨,乙烯原料价格骤升,产品生产成本增加,石油化工面临巨大冲击。美国、日本和西欧地区主要乙烯生产国,纷纷采取措施:如关闭部分生产装置,适当降低装置开工率,节约生产能耗,开展副产品综合利用,进行深度加工,发展精细化学品,加强代油原料研究等。1983年下半年起,生产又趋复苏。与此同时,世界石油化工的格局也有了新的变化。全世界大约有1000个石油化工联合企业,所用原油约占原油总产量的8.4%,用气约占天然气总量的10%,这些企业大多为少数跨国生产厂商所控制。最近,这种情况在起变化,油、气资源丰富的发展中国家正在更多地建设起自己的石油化工企业。

#### (五) 世界石油化工

1970年,美国石油化学工业产品,已有约3000种。资本主义国家所建生产厂已约1000个,国际上常用乙烯和几种重要产品的产量(表13-3)来衡量石油化工发展水平。

表 13-3 1985 年主要发达国家乙烯及三大合成材料的产量 (kt)

国别	乙烯	塑料	合成纤维	合成橡胶
美国	13938	22000	3430	1997
日本	4224	9232		1158
联邦德国	3024	7200	796	448
苏联	2616	5000		

乙烯的生产,大多采用烃类高温裂解方法。一套典型乙烯装置,年产乙烯一般为300kt~450kt,并联产丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯等。乙烯及联产品收率因裂解原料而异。目前,这类装置已是石油化工联合企业的核心。

70年代以前,世界石油化工的生产基地主要分布在美国、日本及欧洲等国。1973年后世界原油价格不断上涨,1983年以来又趋下跌,价格大起大落,使石油化工企业者对原料稳定、持久供应产生忧虑。发达国家改革生产结构,调整设备开工率,以适应新的经济形势。发展中国家尤其是产油国近年则在大力发展石油化工。80年代,世界乙烯生产能力的分布已发生变化,亚非拉等发展中国家所占比例有所提高(表13-4)。如将东欧国家的乙烯生产能力计算在内,则这些新兴石油化工生产地区的乙烯生产能力,约占世界乙烯总生产能力的四分之一。

表 13 - 4 世界乙烯生产能力的比例（%）变化  
（未包括社会主义国家）

年份	美国	日本	西欧	发展中国家
1984	36.7	12.8	32.8	14.3
1985	35.5	1.4	31.2	17.5

1985 年，世界乙烯生产能力达到 49Mt（不包括社会主义国家），其中新增乙烯生产能力约 3.3Mt，约 1/3 建在非洲和中东地区，1/3 建在拉美和东欧；传统石油化工生产地区，只新增生产能力 800kt，且今后五年内，计划也很少新建乙烯装置，主要是进行现有装置的技术改造。

### （六）中国石油化工

起始于 50 年代，70 年代以后发展较快，建立了一系列大型石油化工厂及一批大型氮肥厂等。乙烯及三大合成材料有了较大增长（表 13 - 5）。

表 13 - 5 1980—1985 年中国乙烯及三大合成材料产量（kt）  
（台湾省产量未计入）

产品	1980	1981	1982	1983	1984	1985
乙烯	490	503	560	650	648	651
塑料	897	916	1003	1120	1160	1208
合成纤维	314	385	373	402	735	945
合成橡胶	123	125	136	167	174	181

我国裂解生产乙烯的产量在 1991 年已达 209 万吨/年（2000 年预计年产 300 万吨），再加上我国油厂催化裂化的生产能力，将达 350 万吨/年。除了其它轻、重组分外，将联产大量碳四烃和碳五烃混合物，其中的主要组分是化学活泼性很高的烯烃和双烯烃。目前我国的碳四烃的化工利用率非常低，碳五烃的化工利用率更低，基本上作为燃料利用的。因此开展碳四烃和碳五烃的综合利用研究有着重要的现实意义，并能作为精细化工的原料基础。