

国外石油化工流程图解

燃料化学工业部科学技术情报研究所

一九七二年六月

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

古人、外国人的东西也要研究，拒绝研究是错误的，但一定要用批判的眼光去研究，做到古为今用，外为中用。

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。

目 录

乙 烯.....	(1)
乙 烯.....	(3)
乙 烯.....	(5)
从原油制取烯烃.....	(7)
轻质烯烃.....	(9)
氢与一氧化碳.....	(11)
合成气.....	(13)
合成气.....	(15)
合成氨.....	(17)
合成氨.....	(19)
尿素 (三井东压法)	(21)
尿素.....	(23)
尿素 (DSM法)	(25)
尿素 (内循环法)	(27)
三聚氰胺.....	(29)
硝酸 (CONIA法)	(31)
硝酸铵.....	(33)
硫黄的回收 (分流-硫黄循环法).....	(34)
炭黑 (油炭黑)	(36)
氟氯甲烷.....	(38)
甲醇 (日水-托普索法).....	(40)
甲醇 (ICI低压法).....	(42)
甲醇和“甲醇燃料” (CPI-乌尔坎法)	(44)
甲醛 (日水-托普索法).....	(46)
甲醛 (Formox 法).....	(48)
聚甲醛树脂.....	(50)
乙 炔.....	(51)
乙炔 (BASF法).....	(53)
高密度聚乙烯.....	(55)
聚乙烯.....	(56)
高密度聚乙烯.....	(58)
高密度聚乙烯.....	(60)

α -烯烃	(62)
α -烯烃	(63)
氯乙烯	(65)
氯乙烯	(67)
氯乙烯和氯化溶剂	(69)
氯乙烯	(71)
聚氯乙烯 (本体聚合法)	(73)
苯乙烯 (联合碳化物-科斯登-巴哲尔法).....	(75)
苯乙烯 (孟山都公司法).....	(77)
聚苯乙烯	(79)
环氧乙烷与乙二醇	(81)
环氧乙烷	(83)
环氧乙烷与乙二醇	(85)
乙 醇	(87)
乙 醇	(89)
α -醇类 (Alfol法)	(91)
醋 酸	(93)
醋酸乙烯 (西德阿迪希德公司法).....	(95)
乙丙三元胶 (DSM法).....	(97)
乙丙橡胶	(99)
聚丙烯 (FWH法)	(100)
异丙醇	(101)
甘 油	(103)
2-乙基己醇	(104)
羧基合成和2-乙基己醇 (鲁尔法).....	(106)
丙烯酸及丙烯酸酯	(108)
丙烯酸酯 (雷普法).....	(110)
丙烯腈	(112)
丙烯腈 (索亥欧法).....	(113)
丙烯酰胺	(115)
异丁烯和正丁烯 (分子筛吸附分离法).....	(116)
丁烯及乙烯 (三烯法).....	(118)
异丁烯与丙烯 (Coastal State Petrochemical 法).....	(120)
聚丁烯	(122)
丁二烯 (催化脱氢法).....	(124)
丁二烯	(126)
顺式-聚丁二烯	(128)

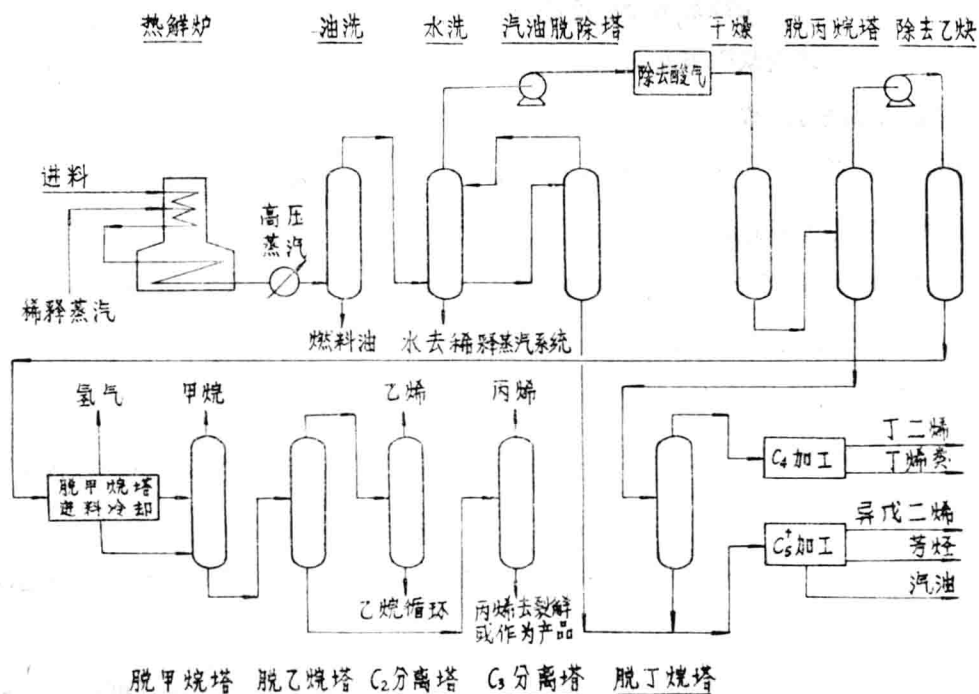
顺式-聚丁二烯	(130)
丁醇 (雷普法)	(132)
异丁醛裂解	(134)
顺丁烯二酸酐	(136)
顺丁烯二酸酐	(138)
丁腈橡胶	(139)
异戊二烯	(140)
异戊二烯 (苏联方法)	(142)
异戊二烯	(144)
异戊二烯	(146)
异戊二烯 (马拉松石油公司法)	(148)
顺式-聚异戊二烯	(150)
聚异戊二烯	(152)
季戊四醇	(154)
环己烷	(155)
环己醇/环己酮	(157)
己二酸	(159)
己内酰胺	(160)
己内酰胺	(162)
己内酰胺 (DSM公司的低硫铵法)	(164)
己二胺-1,6	(166)
正链烷烃 (IsoSiv法-煤油馏份)	(167)
石油蛋白	(169)
烷基磺酸钠	(171)
直链单烯烃 (Pacol-Olex法)	(173)
苯与二甲苯 (TATORAY 法)	(175)
烷基芳烃 (Alkar法)	(177)
苯 酚	(179)
苯 酚	(181)
双酚 A	(183)
苯 胺	(185)
甲苯二异氰酸酯	(186)
二甲苯分离	(187)
二甲苯异构化 (Isomar法)	(189)
对二甲苯分离 (Parex法)	(191)
邻苯二酸酐	(193)
邻苯二酸酐 (舍尔温-威廉/巴哲尔法)	(195)

邻苯二酸酐	(197)
对苯二甲酸	(199)
对苯二甲酸	(201)
对苯二甲酸二甲酯	(202)
对苯二酸双 β -羟乙酯	(203)
偏苯三酸和偏苯三酸酐	(205)
附：1. 公司译名对照表	(207)
2. 度量衡换算表	(209)
编后	(210)

乙 烯

—美国布朗公司

应用：由炼厂气、乙烷、丙烷、丁烷、石脑油和粗柴油制造乙烯、丙烯、丁二烯、苯和其他产品的方法。



方法说明：上面的流程图是一个以石脑油为原料的典型流程。它可根据不同的原料和特定装置的要求作适当更动。

原料是在管式热解炉中于水蒸汽存在下进行裂解。裂解深度是由建立副产品对乙烯最佳比率的经济学研究来确定的。

裂解气在换热器中通过发生蒸汽进行冷却,蒸汽的压力可达1,800磅/吋²。由裂解气和烟道气回收的热量作为能量的来源。这样可使蒸汽达到平衡并可对蒸汽透平机、燃气轮机和电动机的最佳组合方式进行选择。

冷却过的气体用循环油驟冷并洗去燃料油馏份。最后是将冷却水与气体直接接触进行低压驟冷。在这一步中汽油馏份同从裂解炉出来的稀释蒸汽一道冷凝下来。冷凝水进行汽化,作为稀释蒸汽循环到裂解炉。

将未冷凝气体进行压缩并脱除酸性气体。曾采用胺或其它再生性溶液系统进行处理,随后碱洗。处理后的气体用氧化铝或分子筛进行干燥。

使用的原料不同分离顺序也不相同,但一般脱丙烷是在脱甲烷之前进行。脱丙烷塔出来的C₃及更轻的组份中的乙炔是用催化加氢除去。

脱甲烷塔的进料是经连续分级冷冻使甲烷和更重的组份冷凝,而余下氢气作为气体产品。在脱甲烷塔内从C₂及更重的组份中分离出甲烷。氢气和甲烷尾气可以进一步加工,以达到高纯度的规格。

脱乙烷塔分离C₂组份和C₃组份。C₂组份在一个C₂分离塔里分离出99.9%以上的乙烷。乙烷通常是循环到裂解炉。

C₃组份可进行催化加氢制成符合化学级规格的丙烯或在一个C₃分离塔中分离出纯度在99.5%以上的聚合级丙烯。

脱丁烷塔所得到的C₄塔顶馏份可用来提取丁二烯和其他C₄产品。

C₅以上的物料可加氢处理以得出稳定汽油或进一步加工以回收芳烃或一种含异戊二烯的C₅馏份。

冷冻由乙烯-丙烯串联系统提供。可将该系统与C₂和C₃分离设备结合在一起以降低设备费用。

收率: 乙烯总收率随原料的改变而变化,采用工业乙烷时约为80% (重量),采用轻石蜡基石脑油时为35% (重量),采用重柴油时在20% (重量) 以下。进行了中试装置运转以证实产品的收率并提出了工业裂解炉的设计参数。

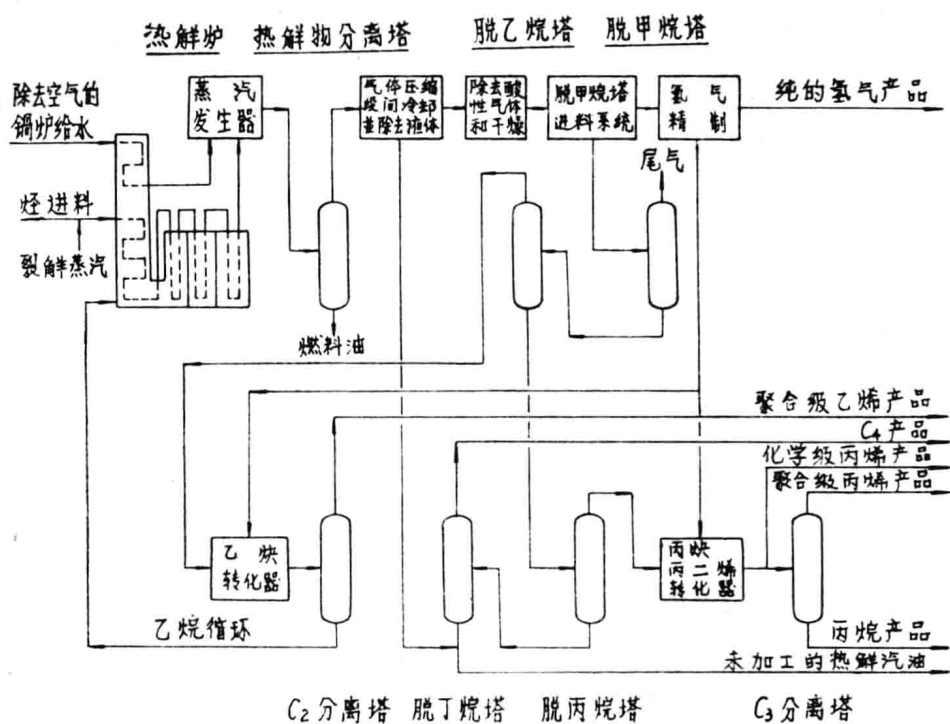
工业装置: 已设计、建设了二十套装置,其生产能力超过55亿磅/年乙烯。

乙 烯

——美国凯洛格公司

应用：由烃类（即炼厂气、乙烷、丙烷、丁烷、抽余油、天然汽油、轻石脑油、重石脑油、煤油、柴油、轻质粗柴油和重质粗柴油）进行水蒸汽裂解制造乙烯、烯烃和副产芳烃的方法。

产品：99.98%（克分子）的乙烯、高纯度丙烯、富含丁二烯的 C_4 产品、富含芳烃的热解汽油、氢气、富含甲烷的尾气和燃料油。



方法说明：上面的流程图是由液态烃原料裂解制乙烯和其他副产品的一个典型流

程。

原料在热解炉中同水蒸汽反应并转化为烯烃气体。在裂解液体原料时，为了得到更好的适应性要将温度、压力、停留时间及时间-温度线图等工艺参数进行控制。凯洛格公司在裂解炉里装有完全隔开的热解幅射段以达到上述的适应性。热量的输入得到自动控制并做到了在最佳条件下裂解。

热解气在蒸汽发生器中进行冷却，并在热解物分离塔中进一步冷却。在此分离塔中将燃料油从气流中分离出去。

然后将冷却过的气体在一个多段离心压缩机中进行压缩，压缩机各段间进行冷却并脱除液体。然后将压缩后的气体送往脱除酸性气体和干燥系统。由干燥塔出来的物料送脱甲烷塔的进料系统，在此处除去富氢气流。一部分富氢气流进行超净化以用于催化转化器。随后在脱甲烷塔中将甲烷-氢气从 C_2 组份和更重的物料中分离出去。脱甲烷塔塔底液进入脱乙烷塔， C_2 组份由塔顶分离出来。将氢气加入塔顶馏份并通往乙炔转化器，以脱除乙烯中的乙炔。转化器出来的物料进入 C_2 分离塔，分离塔的塔顶馏份是乙烯产品，塔底液乙烷返回去热解。热解炉中产生的乙烯99%以上可以回收。

含有 C_3 组份和更重物料的脱乙烷塔塔底液压至脱丙烷塔，分离为 C_3 塔顶馏份和 C_4 及更重的塔底液。塔顶馏份送到丙炔转化器以脱除丙炔和丙二烯。转化器出来的物料可作为92~94%（克分子）化学级丙烯产品或送 C_3 分离塔去制造99%（克分子）或更高的聚合级丙烯产品。

脱丙烷塔塔底液送到脱丁烷塔，使富含丁二烯-丁烯的 C_4 组份与富含芳烃的热解汽油分离。

采用一个外部的丙烯-乙烯串联系统并借过程气体的膨胀以制冷。

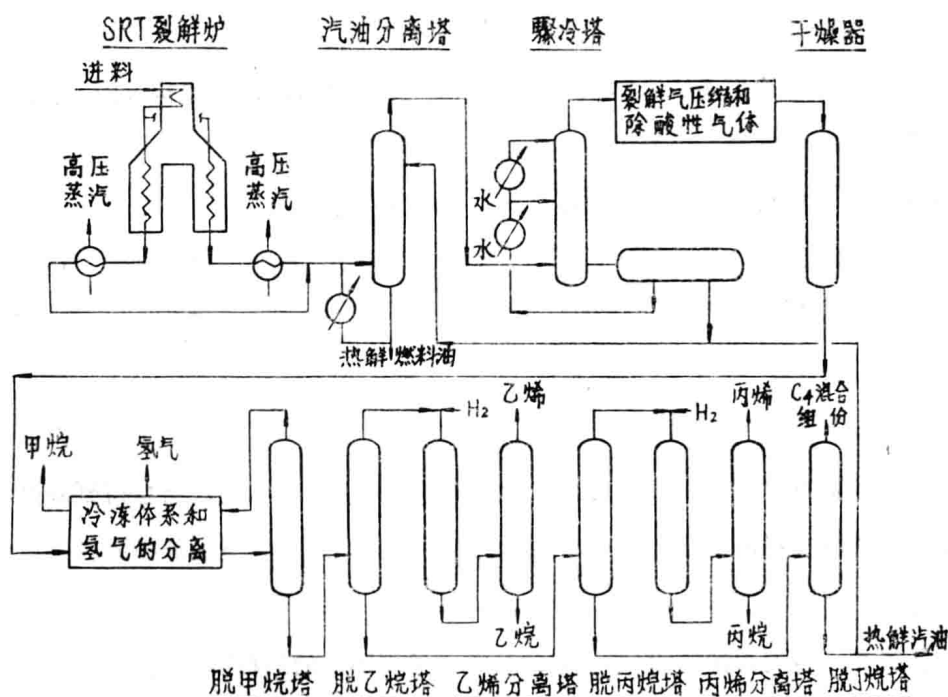
收率：用不同的液体原料具有不同的乙烯收率。对石脑油来说乙烯的收率可达35%、对粗柴油收率为30%。产品 C_3 馏份中含有90-95%的丙烯。产品 C_4 馏份中有高含量的丁二烯。未加工的热解汽油馏份中至少含有50%的芳烃。

工业装置：凯洛格公司已承包了三十一套乙烯-烯烃装置，总生产能力为80亿磅/年。

乙 烯

——美国路莫斯公司

应用：聚合级乙烯（99.9%体积）的制造方法。丙烯（化学级或聚合级）、富含丁二烯的 C_4 馏份和热解汽油是主要副产物。



方法说明：上列流程图是一个以石脑油和粗柴油为原料的典型流程。当采用轻质原料时，可将工艺流程进行一些适当的改变。

热解部分：原料烃在SRT管式炉（路莫斯公司的短停留时间裂解炉型）中，在水蒸汽存在下进行预热和裂解。炉子出口的裂解气温度为 $1,500-1,600^{\circ}\text{F}$ ，在输送线上的换热器中迅速进行骤冷并产生高压蒸汽。

骤冷后的裂解气进汽油分离塔，从汽油和轻质馏份中除去重质油馏份。

裂解气的最后冷却是在骤冷塔中用水进行直接骤冷。

压缩、酸性气体的处理和分离。骤冷塔出来的裂解气在一个多段离心压缩机中压缩到500—550磅/吋²（表压）。第一段压缩所冷凝的烃返回骤冷塔。

压缩气经干燥后送到冷冻设备，在此氢气从烃中分离出去。全部冷凝的烃流到分离工段，以分离出所要的产品。

将脱乙烷塔的塔顶馏份中含有的乙炔进行加氢。加氢后的乙烯-乙烷组份送到乙烯分离塔去分离乙烯产品。由乙烯分离塔塔底通出的乙烷循环到裂解炉进行裂解或做为产品。

脱丙烷塔接收脱乙烷塔和冷凝液汽提塔塔底送来的物料。脱丙烷塔塔底液进脱丁烷塔，将剩余的烃分离成混合C₄产品和轻质汽油。

本流程没有把冷冻系统表示出来。它是由一个七段阶式蒸发器构成的，在两个闭合回路中采用乙烯和丙烯作冷冻剂。

收率：各种原料（包括乙烷循环裂解）的收率如下：

原 料		乙 烷	丙 烷	正丁烷	宽馏程石脑油	轻柴油	重柴油
乙 烯	重量%	80.5	42.0	42.8	31.2	28.7	25.3
丙 烯	%	1.8	16.2	19.3	16.1	12.8	12.8
丁二烯	重量%	1.9	3.2	3.1	4.5	3.8	3.6
芳 烃	重量%	0.9	3.4	2.4	12.1	11.6	13.6

上列收率数据对于深度裂解提高乙烯产量来说是有代表性的。当想得到副产物时，采用低深度裂解在经济上更为有利，尤其是对于象石脑油和粗柴油那样的较重原料而言更是如此。

设备费用：规模为10亿磅/年乙烯的装置，采用不同的原料同时副产化学级丙烯，工艺装置范围内的投资大约为：

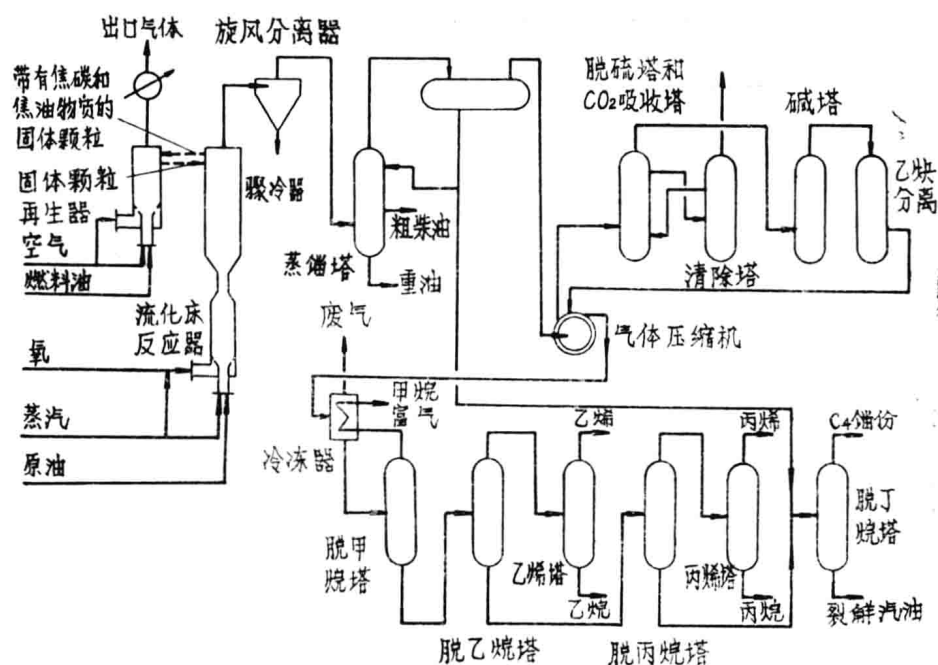
原 料	乙 烷	丙 烷	正丁烷	石脑油	粗柴油
投资费（百万美元）	37.5	42.5	45	46	50

工业装置：目前世界上有五十九套由路莫斯公司设计的乙烯装置已经建成或正在建设。

从原油制取烯烃

——日本宇部兴产公司

应用：从原油制取乙烯和丙烯的方法。



方法说明：该法采用部分燃烧以提供反应热，同时采用有良好耐热性与耐磨性的无机氧化物颗粒作为流化床中的固体颗粒。将一气体喷射流通入流化床，借漏斗状多孔气体分布器使固体颗粒在床内发生强制循环流动。原油的加工能力为一般流化床裂解炉的20-40倍。采用此法可提高裂解温度并可停留时间缩短到0.2-0.3秒。乙烯收率和总烯烃收率比其它类似方法都要高。烯烃收率的一个实例是：乙烯280公斤/1吨原油，丙烯120公斤/1吨原油，丁烯、丁二烯85公斤/1吨原油。此外，还发展了一种独特的裂

解气骤冷系统。这是喷射液态烃作为冷却介质的流化床型骤冷器，可将裂解气骤冷至350-400℃的温度。附着在颗粒表面的重物质和碳带到再生器燃烧掉，干净的颗粒重新加入骤冷器。曾用米纳斯原油和各种阿拉伯原油作为原料，所得烯烃的收率没有很大变化。由于气化反应是在比较高的温度下在氢气中进行的，原油中所含的大部分硫转化成硫化氢，采用一般脱硫方法就很容易将硫化氢分离出去。这一结果引导我们将更重的油进行脱硫。

经济指标：设备生产能力为30万吨/年乙烯和10万吨/年乙烯。下表是该法与一般的石脑油管式炉裂解法的比较。

宇部法和石脑油管式炉裂解法乙烯生产费用的比较

(单位：日元/公斤)

能力(乙烯) 1000吨/年	300		100	
	原 油	石 脑 油	原 油	石 脑 油
原 料				
投资：10亿日元	14.31	14.43	7.19	7.25
炉子部分的投资	0.77	3.00	0.39	1.51
原油 5,800日元/吨	20.6	—	20.6	—
石脑油 8,700日元/吨	—	27.2	—	27.2
辅 助 原 料	0.8	0.3	0.8	0.3
公用工程：氧、电力、蒸汽、冷却水、过程用水、燃料……	6.9	6.3	6.9	6.3
产 品 收 入				
丙烯、C ₄ 馏份、裂解汽油、重油、废气……	-22.1	-20.1	-22.1	-20.1
维修、劳力、折旧、经常费	8.9	9.0	13.5	13.6
利息、间接费……	6.2	6.2	9.1	9.2
生 产 费 用	21.3	28.9	28.8	36.5

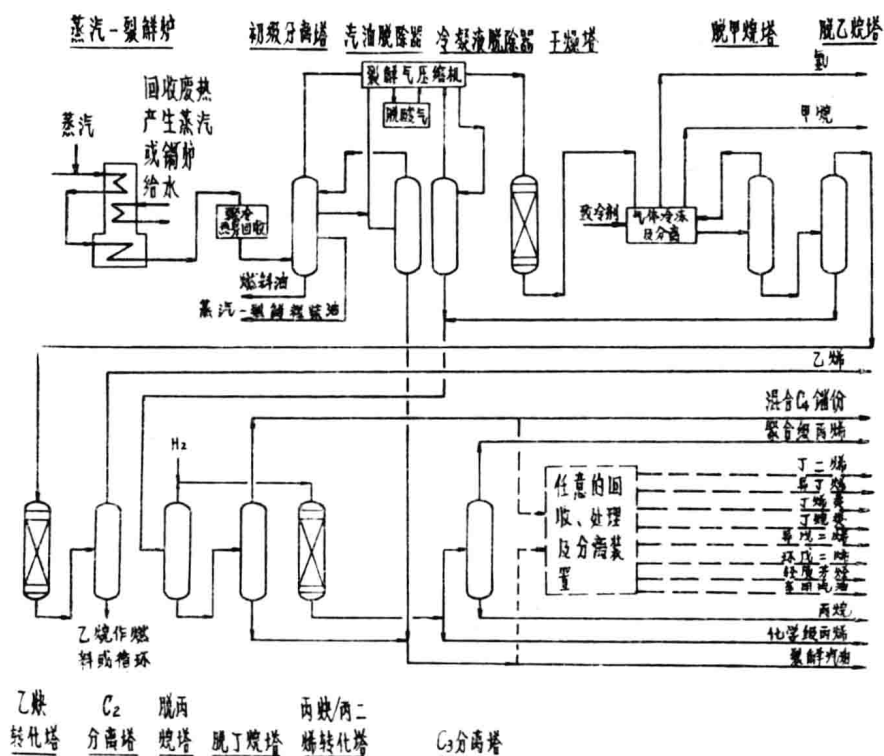
参考文献《Hydrocarbon Processing》1970年11月，121页。

轻质烯烃

美国埃索研究与工程公司弗鲁厄尔公司

应用：从广泛的烃类原料（己烷到减压粗柴油）生产轻质烯烃（主要是乙烯与丙烯）的连续热裂解方法。可回收的副产物包括氢、丁烯类、丁二烯、异戊二烯及轻质芳烃（苯、甲苯及二甲苯）。采用较重的原料可得出更多的较重副产物。

为了适应不断变化的市场情况，可通过适当选择原料与热解条件来改变产品的组成。埃索-弗鲁厄尔烯烃装置的设计，强调了适应性与可靠性以保证装置的运转安全而且经济。



方法说明：将烃类原料汽化并在选择的条件下进行蒸汽-裂解以达到要求的产品收率。将裂解炉流出物进行骤冷并分离为裂解气、裂解汽油与轻柴油(由较重原料)及(或)重燃料油。可将裂解汽油进一步加工以取得异戊二烯、环戊二烯与轻质芳烃，或经加氢处理后掺合到汽油中。

将裂解气压缩并干燥，然后进行产品的回收。酸性气体可用碱洗脱除，对于高硫原料一般还要补加一个循环胺系统。将干燥裂解气通入一个冷冻及脱甲烷塔系统以脱除副产的氢与甲烷。将脱甲烷塔塔底残余物进行分馏以得出乙烯与丙烯产品、混合C₄馏份及乙烷，将乙烷循环到裂解炉以增加烯烃收率。为了符合产品规格，需将炔烃及丙二烯在催化反应塔中加氢；将装置副产的一部分氢用来满足此项加氢的需要。在分别的装置中可由混合C₄馏份回收丁二烯、异丁烯及丁烯类。埃索蒸汽-裂解炉是具有高热流的竖管多程型炉子。单个炉子的生产能力相当大并可订制以配合每一装置的特定要求。

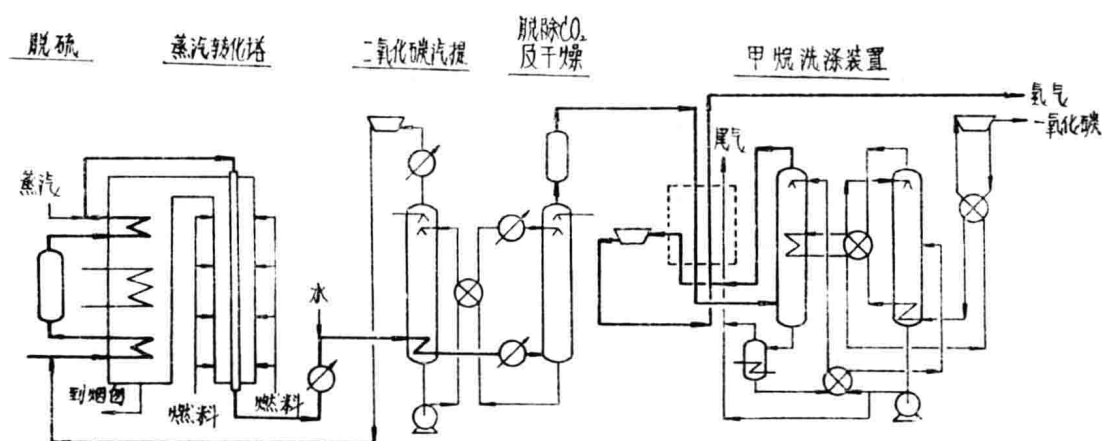
与埃索公司取得专利的清焦技术相结合，可以大大提高操作效率，这一技术可使每一台炉子能够在继续将原料裂解的情况下清焦。将运转中清焦与高度发展的专利骤冷技术相结合，以常压粗柴油原料进行裂解已表明连续运转时间可达一年以上。在骤冷系统通过产生蒸汽可有效地回收废热。

工业装置：埃索公司自1941年开始进行轻柴油的蒸汽裂解，目前在世界上的10个地点有21套装置已投入运转。其中，至少有12套装置是用粗柴油作原料进行操作。弗鲁厄尔公司已设计和(或)建设了10套烯烃装置，其中包括两套为埃索公司建设的。

氢 与 一 氧 化 碳

—西德林德公司

应用：由天然气、炼厂气、液化气、石脑油及其他烃类制造纯氢及纯一氧化碳的方法。



方法说明：将原料首先脱硫，再与过程蒸汽混合并加热至约500°C。烃-蒸汽混合物在外部加热的装有催化剂的高合金钢炉管中发生转化。热烟道气及热的转化气中的能量用来产生蒸汽。然后将转化气冷却并在洗涤装置中吸收其中的二氧化碳（乙醇胺，活化的热碳酸钾，Sulfinol等）。碳酸盐是在一个借转化气加热的塔中再生。塔顶产物（CO₂）循环到原料中以提高一氧化碳的回收率。

转化气中残余的二氧化碳与水用分子筛脱除。

将含有H₂、CO及CH₄的转化气加入冷箱。在低温冷却到90°K之后，在一塔气塔中用液体甲烷洗涤。塔顶产物是不含CO的氢。塔底液体是CO、CH₄与H₂的混合物，进行膨胀以脱除溶解的氢。