

国外石油化工概况

石油化学工业出版社

81.713
115
C.2

国外石油化工概况

山东胜利石油化工总厂设计院 山西省化工设计院
北京石油化工总厂设计院 浙江大学化工系 编译
石油化学工业部第六设计院 石油化学工业部化工设计院

石油化学工业出版社

内 容 提 要

这本书,原拟以“国外石油化工流程图集”名义发表,可知“流程”是其主要内容。但书中几乎对每个产品的生产方法、生产情况、原材料消耗、建厂投资及其他重要的技术经济指标等都有罗列,又不限于“流程”的范围,故更名出版。

书中涉及石油化工的基础原料、基本原料及由此而来的合成树脂与塑料、合成纤维、合成橡胶,且对以石油烃为原料的合成氨工业也有论述,一共介绍有七十多个品种。

本书可供从事石油化工的同志们以及计划部门的同志参考。

国外石油化工概况

山东胜利石油化工总厂设计院 山西省化工设计院
北京石油化工总厂设计院 浙江大学化工系 编译
石油化学工业部第六设计院 石油化学工业部化工设计院

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 42 字数 1036 千字 印数 1—5,900

1978 年 4 月北京第 1 版 1978 年 4 月北京第 1 次印刷

书号 15063·化 248 定价 4.25 元

限 国 内 发 行

编 译 说 明

我们根据原燃料化学工业部一九七二年十月石家庄基建会议建议编译《国外石油 化工概况》一书的要求，以日本《化学プロセス集成》一书石油化工方面的内容为主，并参考补增近年国外石油化工新发表的一些资料编译而成本书，可供从事石油化工的同志参考。希望读者使用时能有批判地吸收那些对我们有益的东西，做到“洋为中用”。

参加本书编译的单位有：山东胜利石油化工总厂设计院，山西省化工设计院，浙江大学化工系石油化工教研组，北京石油化工总厂设计院，石油化学工业部第六设计院，石油化学工业部化工设计院等单位。汇总统一工作，是由石油化学工业部化工设计院负责。

遗漏和错误之处，希望读者批评指正！

目 录

第一篇 总论	1
第二篇 基础原料及基本有机原料	7
第一章 乙烯、丙烯(裂解与分离)	7
第二章 丁烯、异丁烯(碳四馏份分离)	36
第三章 丁二烯	51
第四章 芳烃(裂解汽油加氢)	79
第五章 苯、甲苯、二甲苯(芳烃抽提)	85
第六章 异戊二烯	102
第七章 石油炔乙炔	115
第八章 石油萘	133
第九章 甲醇	141
第十章 甲醛	151
第十一章 乙醇	159
第十二章 乙醛	166
第十三章 醋酸	177
第十四章 环氧乙烷及乙二醇	190
第十五章 环氧氯丙烷	199
第十六章 甘油	200
第十七章 异丙醇	214
第十八章 丙酮	222
第十九章 丁辛醇	230
第二十章 苯酚	243
第二十一章 苯酐	252
第二十二章 甲酸和草酸	260
第二十三章 醋酐	264
第二十四章 环氧丙烷	268
第二十五章 丙二醇	276
第二十六章 丙烯酸、甲基丙烯酸及其酯类	280
第二十七章 高级醇	291
第二十八章 苯二甲酸二丁酯和苯二甲酸二辛酯	297
第二十九章 醋酸乙酯	301
第三十章 醋酸丁酯	306
第三十一章 甲乙酮	309
第三十二章 甲基异丁基甲酮	314
第三十三章 马来酐	319
第三十四章 三氯乙烯	327

第三十五章	四氯乙烯和四氯化碳	329
第三十六章	氟利昂气体	334
第三十七章	氰化氢	337
第三十八章	二异氰酸酯	340
第三十九章	石油蛋白	345
第三篇	合成树脂(塑料)	353
第四十章	聚乙烯	354
第四十一章	聚丙烯	368
第四十二章	氯乙烯	378
第四十三章	聚氯乙烯	388
第四十四章	偏二氯乙烯树脂	397
第四十五章	苯乙烯	400
第四十六章	聚苯乙烯	403
第四十七章	ABS树脂	407
第四十八章	酚醛树脂	413
第四十九章	脲醛树脂	418
第五十章	三聚氰胺	421
第五十一章	环氧树脂	427
第五十二章	醇酸树脂	431
第五十三章	聚碳酸酯	435
第五十四章	氟树脂	443
第五十五章	有机硅树脂	449
第四篇	合成纤维	455
第五十六章	丙烯腈	459
第五十七章	聚丙烯腈	468
第五十八章	醋酸乙烯	476
第五十九章	聚乙烯醇	483
第六十章	对二甲苯	488
第六十一章	对苯二甲酸及对苯二甲酸二甲酯	501
第六十二章	聚酯	520
第六十三章	ϵ -己内酰胺	532
第六十四章	己二胺	549
第六十五章	己二酸	560
第六十六章	锦纶-66	564
第六十七章	聚己内酰胺(锦纶-6)	567
第五篇	合成橡胶	575
第六十八章	丁苯橡胶	578
第六十九章	丁基橡胶	589
第七十章	顺丁橡胶	595

第七十一章 异戊橡胶.....	602
第七十二章 氯丁橡胶.....	610
第七十三章 丁腈橡胶.....	619
第七十四章 乙丙橡胶.....	622
第六篇 以石油烃为原料的合成氨工业.....	633
第七十五章 合成氨.....	633
第七十六章 尿素.....	651
附录一 度量衡换算表.....	663
附录二 世界主要货币比价表.....	664

第一篇 总 论

以石油、天然气、油田气、炼厂气为原料，生产基础原料（乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙炔、萘）、基本有机原料、合成塑料、合成纤维、合成橡胶、合成氨及其他有机化工产品等的工业部门，称为石油化学工业。

由于石油化学工业在生产工艺、产品数量和品种、动力消耗及产品成本等方面优于传统的煤化学工业，因而早在五十多年前，已开始在国外引起重视，并于五十年代首先在美国得到了发展。六十年代，石油产量迅速增长，石油化工技术有许多重大突破，石油化学工业得到了极其迅速的发展，成为世界上一个新兴工业。

石油化工的迅速发展，不仅使化学工业的原料构成有了根本的改变，同时使化学工业的生产技术面貌发生了重大的变化。它标志着化学工业的发展进入了一个新的阶段，促进和带动了整个化学工业，特别是有机化学工业的发展。

世界石油化工的发展，以美国、日本、西德为最快。六十年代以来国外石油化工发展速度，参见表总-1。

表 总-1 国外石油化工发展速度^[6]

	1951~1960 年平均增长 率，%	1961~1970 年平均增长 率，%	1971年增 长率 %	1972年增 长率 %		1951~1960 年平均增长 率，%	1961~1970 年平均增长 率，%	1971年增 长率 %	1972年增 长率 %
美 国	6.3	6.7	6.5	10.3	法 国	9.1	10.1	8.3	8.2
日 本	17.2	13.6	5.1	7.9	英 国	5.6	5.8	1.5	6.2
西 德	11.9	10.3	6.0	5.5	苏 联	13.5	12.7	11.0	9.0
意大利	13.8	10.0		8.9					

石油化工的代表产品——乙烯，六十年代，在一些主要化工生产国家的发展速度很快。从每年平均增长速度来看，日本为45%，法国为27%，西德为24%，苏联为23%，美国为13%，英国为13%。这个速度都远远超过上述各国化学工业的总发展速度。

国外乙烯总产量，一九七〇年为1580万吨，石油危机以前，预计一九七五年将为3050万吨（实际未能达到）。

一九七三年，美国乙烯产量已达1016万吨，日本为417万吨，西德为275万吨，苏联约为130~155万吨。^[1]

合成氨早年主要以煤焦为原料。六十年代以来，各资本主义国家为了降低成本、争夺市场，已相继完成了向石油和天然气过渡的转变，以煤焦为原料的合成氨厂已经很少了，把氮肥的生产也纳入了石油化学工业领域。除了原料路线改变外，还有不少原来较小的合成氨厂，已把规模扩大为大厂。

国外合成氨生产能力大约以每年10%的速度在增长。合成氨总生产能力，一九七〇年

为4110万吨(以氮素计,下同),预计一九七五年将达6400~7000万吨。^[2]

国外合成塑料总产量,六十年代期间增长了三倍,年平均增长15%。一九七〇年产量已达3000万吨,一九七三年为4310万吨。年产百万吨以上的国家有美国、日本、西德、意大利、苏联、法国、英国和荷兰。塑料的主要品种有五十多种,产量在50万吨以上的有聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、酚醛树脂等十多种。

合成纤维工业是一个年轻而又重要的工业部门,在六十年代得到了高速发展,总产量增加了七倍。国外合成纤维总产量,一九七〇年为493万吨,一九七二年为670万吨,一九七三年为767万吨,一九七四年为746.5万吨。七十年代合成纤维的年平均增长率预计为10~13%。到一九八〇年时,合成纤维的产量将与棉花相等,约达到1200万吨。合成纤维在整个纺织纤维中的比重,也将从一九七〇年的23%上升到39%。合成纤维中最主要的品种是聚酯纤维(涤纶)、聚酰胺纤维(即耐纶或尼龙,本书为统一名称,均称为锦纶)、聚丙烯腈纤维(腈纶)。

六十年代,由于橡胶的消耗量增加很快,顺丁橡胶、异戊橡胶和乙丙橡胶等立规橡胶实现了工业化生产,特别是石油化工的突飞猛进,为合成橡胶工业提供了大量廉价的单体,因而使合成橡胶得到了迅速的发展,年平均增长9.4%,一九七〇年总生产能力为698.2万吨(总产量为597.7万吨)。一九七三年总产量为733.5万吨。大规模生产的合成橡胶有丁苯、顺丁、氯丁、异戊、丁基、乙丙和丁腈等品种^[2]。

七十年代以来,石油化工在新品种、新流程方面仍然有一定程度的发展,但在产量上的增长速度,则有所减慢(参见表总-2、表总-3)。

资本主义国家能源不足、原料短缺以及公害问题日益加剧,不可避免地会影响石油化工的发展。

第三世界的石油化工,目前处于发展阶段。一九六五年,发展中国家的乙烯产量只有八万吨,约占世界总产量的1%。近几年来,许多国家日益认识到利用本国资源发展独立经济的重要性,开始发展自己的石油化工。一九七〇年,乙烯产量已增加到一百五十万吨,约占世界总产量6%。七十年代,发展中国家,特别是在石油和天然气资源极其丰富的中近东地区和拉丁美洲的巴西、委内瑞拉、阿根廷、墨西哥等国家,石油化工和三大合成材料将有较快的发展。

表 总-2

国外乙烯生产能力(万吨)^{[2][4]}

国 别	1970 年		1971 年		1972 年		1975 年	
	能 力	增长率, %	能 力	增长率, %	能 力	增长率, %	能 力	增长率, %
美 国	888	+16	1008.3	+14	1099.1	+9	1197.3	
日 本	391.4	+62	391.4	0	481.4	+23	509.8	
西 德	261.6	+31	296.6	+13	361.6	+22	400	
英 国	155.5	-6	155.5	0	189.5	+22	176	
法 国	116.8	+11	154.8	+33	194.8	+26	205	
意 大 利	144.6	+52	175.1	+21	225.5	+29	197.3	
荷 兰	67.0	-4	132.0	+97	172.0	+30	209	
苏联及东欧	100.7	+30	124.2	+23	134.7	+8	221.5	
其 他	325.4	—	332.8	+2.3	401.6	+21		
总 计	2391.0	+31	2770.1	+16	3257.8	+18		

表 总-3

国外合成氨产量(万吨)^{[3][4]}

国 别	1969 年 ^①	1970 年 ^①	1971 年 ^①	1973 年	1974 年	1975 年
美 国	957.5	977	1220	1369	1424.3	1460.3
苏 联	477.0	630.6	—	1003	—	—
日 本	265.6	268.2	271.4	399	398	—
西 德	194.0	182.1	178.8	251	264	—
法 国	183.5	161.8	175.8	234	257	—
英 国	135.0	162.0	—	—	—	—
总 计	3582	4110 ^②	5260 ^②	—	—	—

① 氮素计。

② 生产能力。

国外石油化工的迅速发展，主要有下述原因。

1. 石油化学工业是一个利润很高的工业部门

石油化工利润高，资本增殖快(3~5 年即可还本)。垄断资本为了追求最大限度的利润，纷纷向这个部门投资。以日本为例，六十年代内共投资约 42 亿美元，乙烯产量由 4.8 万吨增至 243 万吨(参见表总-4)。

表 总-4 日本石油化工投资情况^[5]

年份	投资, 亿日元(亿美元)		乙烯产量 万吨/年
	年 投 资	累 积	
1958	234(0.76)	234(0.76)	—
1960	385(1.25)	895(2.91)	4.8
1962	559(1.82)	2118(6.89)	23.2
1964	912(2.96)	3650(11.86)	50.5
1966	772(2.5)	5531(17.96)	106.5
1968	2041(6.64)	8673(28.18)	179.3
1970	2814(9.14)	13709(44.54)	243
1971*	2905(9.44)	16614(53.98)	—

* 估计数。

六十年代随着石油化工的迅速发展，企业间的竞争渐趋激化，各企业为了加强竞争地位，追求所谓的经济合理性，以牟取更高利润，建立地区性企业集团，成为石油化学联合企业。石油化学联合企业，一般是以生产烯烃及芳烃等基础原料的企业为核心，併入生产中间产品和最终产品的企业而组成；有的还包括石油炼制、电力以及钢铁等企业，组成跨行业的综合性联合企业。如日本在六十年代末建立的鹿岛石油化学联合企业，即是包括钢铁、电力、石油炼制与石油化学的大型综合性联合企业。

2. 石油化工受到代表大资产阶级利益政府的重视

西德和日本是国外石油化工发展较快的国家。这两个国家的政府，都曾在石油化工发展初期制定了一系列保护和促进这门新兴工业发展的技术经济政策。最近几年，国外一些主要化工生产国家，由于能源短缺，石油的供应日趋紧张，价格不断上涨，许多国家，包括过去对石油化工发展干预不多的英、法、意等国政府，也都纷纷制定法令，限定石油化工原料的供应价格，以资进一步保护和促进石油化工的发展。

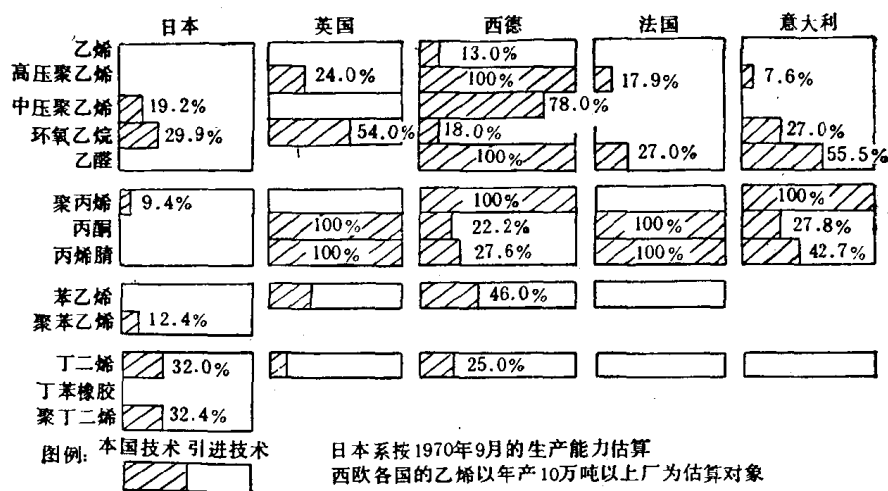
3. 石油化工的新流程、新技术发展较快

(1) 自行研究与技术引进。国外各公司都将科研工作作为其商品竞争的主要手段之一。五十年代，一些主要化工生产国家，采取了一系列措施加强对石油化工技术的研究，突破了一批重大技术关键，为六十年代石油化工的大发展作了技术准备。这些国家的化工科研经费，在化工总产值中比重较其他重工业为大，约为 3%。例如 1972 年，美国为 3.4%，西德

为3%。1971年日本为3.3%。

日本石油化工发展较晚，起初主要采用进口技术，近几年已经开始发展起来自己的技术。例如，1959年日本的合成橡胶技术，几乎全靠外国进口。1972年进口技术降为36%。日本不少公司，如三菱油化、三菱化成、东洋曹达等近几年都发展了自己的技术。

各资本主义国家本国技术与进口技术所占比重，参见图总-1。



图总-1 一些资本主义国家本国技术与引进技术比较^[8]

(2) 催化理论以及催化剂制造技术的发展。新型催化剂的发展，不仅使反应选择性大大提高，成本下降，污染源减少。更重要的是许多过去难于实现的反应，今天已经有可能了。

低压聚乙烯气相聚合的成功，乙烯直接水合为乙醇及丙烯直接水合为异丙醇的成功，乙烯直接氧化成乙醛、环氧乙烷的成功等，与催化剂技术都有着极重大的关系。

上述直接氧化法及直接水合法的成功，使新流程不断出现。

(3) 原料路线改变，旧流程正在被取代。近年来，由于资本的竞争及技术的发展，在某些产品的原料路线方面有较大的改变。例如合成氨原料由煤变油、或由油改气；以乙炔为原料生产醋酸乙烯的方法正在被乙烯气相氧化法所代替；以乙炔为原料生产氯乙烯的方法正在被乙烯氯化法所代替；从乙炔出发生产氯丁二烯及从乙醇出发生产丁二烯的方法，已被直接抽提丁二烯的方法所代替，等等。

(4) 大型化。在六十年代内，石油化工厂规模扩大约3~4倍。六十年代初期，大型乙烯厂规模约10万吨/年，六十年代末期规模约为30~45万吨/年。六十年代初期，合成氨和甲醇厂规模约为250吨/天，而六十年代末期则增至1000吨/天左右。

规模大型化在经济上带来的好处是：比投资下降；成本下降；许多副产品可以经济地加以回收；三废处理设备易于安排；能大大节约电能和其他能量。

大型化的单机组，能大量节约投资。例如，用二台较小的离心式压缩机来代替单机，将使投资增加80%。现代生产流程比较复杂，有的流程很长，所以对设备的可靠性要求比较高。提高单机质量，一般较增加备用设备对提高全系统可靠性的作用要大。

(5) 模型实验的高倍放大。直接从实验室放大到工业规模，以往除少数简单系统外，一般是不易实现的。早年大多数流程是采取逐级放大的办法，放大倍率为十几倍，多的为几十

倍。近年来, 由于化学工程理论的发展、电子计算机在设计中普遍应用, 放大倍率常可达百倍以至几百倍。使许多新流程、新过程的发展周期大为缩短了。法国石油研究所 (IFP) 为了提高其研究工作效率、缩短新过程发展时间, 建立了可以同时进行多种流程的扩大实验技术中心。

最优化设计是近年来广泛开展的一项工作, 一般最优化设计多应用电子计算机来进行。

4. 石油化工原料来源广并且稳定

石油化工厂, 早仅仅使用湿性天然气($C_2 \sim C_4$ 为主)和炼厂气为原料。近年来, 由于生产规模不断扩大, 除上述原料外, 还广泛使用石脑油, 甚至更重的液体馏份为原料。

各国在发展石油化工的时候, 总是根据本国的油、气资源和油品消费的具体情况, 选择一、二种丰富而又价廉的油、气作为主要原料, 从而保证其石油化工的持续发展。美国有丰富的湿性天然气, 而且炼厂规模和炼制深度较大, 炼厂气产量多, 同时天然气和炼厂气在价格上也低于石脑油, 因而长期以来, 天然气和炼厂气就成为石油化工的主要原料。但自六十年代中期以来, 由于天然气产量的增长开始落后于乙烯生产的发展, 因而液体油品(轻油和柴油)在石油化工原料中的比重逐年上升。西欧石油化工主要是采用石脑油为原料, 目前西欧已有少数装置采用粗柴油作为裂解原料, 今后粗柴油的消费量将有所增加, 并将有一部分装置采用原油作为裂解原料。日本几乎是一个不产油、气的国家, 目前, 日本生产乙烯所用原料全部采用石脑油, 日本已提出要使原料多样化, 计划将原料范围扩大到煤油及柴油, 并发展原油裂解技术。

以液体石油为原料的石油化工厂与石油炼厂关系甚为紧密。从化工角度来看, 炼厂一般可以分为三种类型: (1) 燃料型炼厂; (2) 燃料-化工型炼厂; (3) 化学炼厂。

现代燃料型炼厂, 其主要目的是多生产高级燃料油、润滑油。在这种类型炼厂中, 一般难于为石油化工厂提供原料。

燃料-化工型炼厂, 一般是将直馏轻油做石油化工厂原料。当重馏份油进行深度加工时(如催化裂化、延迟焦化), 还可以提供部分液态烃。在当前的情况下, 这种炼厂在经济上常是比较合理的。目前各国此种类型的炼厂数目逐渐多起来, 大多是在现有炼油厂基础上改建扩建而成, 如西德 Caltex 厂, 其改建前后情况, 参见表总-5。

表 总-5 西德 Caltex 厂改造前后对比*

产 品	扩建前, %(重)	扩建后, %(重)	产 品	扩建前, %(重)	扩建后, %(重)
液化气	1.7	1.4	乙烯	3.3	6.7
石脑油	5.5	3.4	粗丙烯	2.2	—
汽油	11.7	11.0	精丙烯	—	3.3
喷气燃料	4.3	2.2	丁烯、丁二烯	1.2	1.8
中间馏份油	33.0	30.5	甲烷	0.4	0.2
重燃料油	23.9	24.9	乙烯分离尾气	0.4	0.5
硫	0.1	0.1	47气压蒸汽(折合)	+0.9	+1.0
能量需要(折合)	12.0	13.0		100%	100%

* 扩建前规模为 210 万吨/年, 扩建后为 450 万吨/年。

化学炼厂可以摆脱现有炼油厂而独立存在，它以生产石油化工产品为主。化学炼厂的优点是原料来源稳定，独立性较大，规模可以小些，建厂、生产、运输等均较易于安排。化学炼厂在工艺上的关键问题是重组份如何转化为化工原料的问题。除了采用现代炼厂所常用的方法外，还可以将之用部分氧化法气化，制造合成氨的原料。化学炼厂，目前尚处于探讨阶段。

现在最有希望的办法是搞全氢型的化学炼厂，其具体经济指标见表总-6。关于直接加氢裂解的技术，仍在开发阶段，目前尚不具备工业化条件。

表 总-6 年产 45 万吨乙烯厂采用不同原料方案的对比

原 料 方 案	轻 油 (深度裂解)	减 压 柴 油		
		加 氢 脱 硫	加 氢 处 理	加 氢 裂 化
原料: 万吨/年	140.9	213.5	165.9	146.5
投资: 乙烯裂解, 亿美元	1.115	1.452	1.277	1.138
加 氢 等, 亿美元	—	0.137	0.27	0.45
总 计, 亿美元	1.707	2.204	2.157	2.195
原 料 总 成 本, 亿美元	1.691	1.601	1.244	1.099
总 产 值, 亿美元	2.449	2.945	2.461	2.468
投 资 原 本 率, %/年	27	44.1	39.1	38.5

5. 石油化工产品品种多、用途广

石油化工的产品不下几千种。主要的中间产品可以归纳为三烯(乙烯、丙烯、丁二烯)、三苯(苯、甲苯、二甲苯)、一炔(乙炔)、一萘。最终产品可以归纳为基本有机原料、合成塑料(树脂)、合成纤维、合成橡胶、合成氨、医药农药等。参见图总-2。

图总-2 仅能表明当前一些主要的石油化工产品品种。事实上，新的品种层出不穷，新的领域正在开辟。在基本有机原料、合成塑料、合成纤维、合成橡胶、医药农药、合成洗涤剂之外，尚有合成皮革、合成纸、合成木材、合成蛋白、各种炭素制品(如碳纤维、接枝炭、高导电炭等)等许多新的领域正在发展。

当前，资本主义国家在发展石油化工中遇到了极为严重的问题——能源不足、原料短缺、公害蔓延。

有些国家因为污染严重，已影响到石油化工的进一步发展。矛盾最为突出的是日本，水俣病、骨痛病、气喘病等日益严重，^[5]不少日本人认为，如不及时制止其发展，日本的子孙后代将受到严重的威胁。

参 考 文 献

- [1] 国外化学工业发展的一些特点，燃化部科技情报所，1974.10
- [2] 国外燃化工业七十年代动向，燃化部科技情报所，1972.8
- [3] 石油化工设计，1973.2
- [4] 石油化工科技动态(化工)，55，1975.11.6
- [5] 国外八大公害事件，中国科技情报所，1973.2
- [6] 燃化科技动态(化工)
- [7] Hydrocarbon Processing, 1976.10, 123

第二篇 基础原料及基本有机原料

第一章 乙烯、丙烯(裂解与分离)

一、概 述

1. 一般情况

乙烯和丙烯是“三烯”中的两个成员。它们主要是以石油或天然气为原料，通过裂解和分离而获得。

表 1-1 1970 年美国乙烯的用途

乙 烯 系 产 品	万 吨	%
低密度聚乙烯	186.1	25.2
高密度聚乙烯	78.5	10.6
环氧乙烷	154.4	20.9
氯乙烯单体	92.6	12.5
乙苯	70.4	9.5
乙醇	63.56	8.6
乙醛	28.6	3.9
齐格勒法高级醇	10.4	1.4
α -烯烃	5.45	0.7
氯乙烷	11.41	1.5
醋酸乙烯	5.9	0.8
其 他	32.7	4.4
共 计	740.42	100.0

乙烯是石油化工中最重要的一种基础原料。因此，人们常把乙烯看作石油化工发展的基础，并把它作为衡量石油化工发展水平的标准。

乙烯、丙烯在化学工业中的用处甚多。1970 年美国乙烯的用途见表 1-1，日本的见表 1-2。美、日、西欧各国丙烯的用途见表 1-3。

1920 年美国美孚油公司 (Standard oil)，由石油炼制副产的丙烯合成了异丙醇，这可以说是世界石油化学工业的开始。但是，石油化工（除美国外）在五十年代才得到了普遍的发展，而六十年代发展较快。1960 年，美国、日本、西欧石油化工产品已占整个有机工业产品的 65%，1965 年占 75%，预计 1975 年可达

表 1-2 日本乙烯的用途^{[1][8]} (万吨)

乙烯系产品	1971年	1972年	1973年	1975年*
低密度聚乙烯	106	112.9	114.5	128.6
高密度聚乙烯	46.5	49.3	54.2	65.6
氯乙烯	55.1	62.6	63.6	73.8
环氧乙烷	35.1	35.9	39.3	47.3
乙醛	36.7	38.4	40.5	44.9
苯乙烯	24.9	27.0	29.1	36.1
其他	44.3	45.5	49.8	62.5
共计	348.6	271.6	391.0	458.8

* 估计数字。

表 1-3 美、日、西欧丙烯的用途^{[1][8]} (万吨)

	美 国		西 欧		日 本	
	1970年	1975年*	1970年	1975年*	1970年	1975年*
聚丙烯	71.0	132.0	41.0	89.0	56.5	97.5
丙烯腈	59.0	93.5	51.0	89.5	47.0	64.0
环氧丙烷	45.5	70.5	29.5	56.5	7.5	11.5
异丙醇	68.0	83.5	43.5	53.0	—	—
羰基合成醇类	68.0	73.0	65.5	98.0	15.5	25.0
异丙苯	24.0	54.5	34.0	49.8	3.0	8.0
丙酮	—	—	—	—	8.5	12.0
其他	74.5	83.0	46.5	50.5	14.5	22.0
共计	410.0	590.0	311.0	486.0	152.5	240.0

* 估计数字。

98%，1980年将增至99%以上。国外石油化工所消耗的石油，1970年为1.1亿吨，占石油总消耗量的4.2%，估计1980年将达2.5亿吨，占5.7%。

美、日、西欧乙烯、丙烯产量和生产能力，参见表1-4、表1-5、表1-6。

表 1-4 美、日、西欧乙烯产量^{[1][8][4]} (万吨)

国 别	1955年	1960年	1965年	1970年	1971年	1972年	1973年	1974年	1980年①
美	138	260	435	814.6	830	934.4	1013	1067	1800
日	—	7.8	77.6	302.8	353.6	377.5	418	418	700
西德	10②	22.8	69.4	204	—	218	276	311	} 1900
英	13.6	25	52.9	98.1	104	121.1	125	128	
法	3.27	8.2	23.1	93.4	101.6	121.5	166	174	
意	11	17.0	35.2	116.0	—	121.0	138	138	

① 估计数字。

② 1957年产量。

表 1-5 美、日、西欧乙烯生产能力^{[8][5]} (万吨)

国 别	1966年	1967年	1968年	1969年	1970年	1971年	1972年	1973年	1975年
美	484.9	695.3	748.9	767.2	888.0	1023.1	1007.5	1016	1197.3
日	120.4	145.4	196.4	241.4	391.4	451.4	481.4	481.4	509.8
西德	104.3	139.9	178.5	200.2	261.6	272.3	357.3	373.6	400
意	58.1	66.9	87.9	95.2	114.6	175.1	225.1	187.7	197.3
英	95.4	119.4	117.6	165.0	155.5	151.0	179.0	169.5	176
法	26.3	95.0	102.0	105.0	116.8	116.3	189.3	181.5	205

表 1-6 美、日、西欧丙烯产量^[8] (万吨)

国 别	1960年	1962年	1964年	1966年	1968年	1970年	1971年	1972年	1973年
美	120	145	160	212	318	387.3	417.3	458.1	478.9
英	15.0	22.0	25.32	31.07	41.17	44.8	50.62	55.21	64.16
西德	11.3	17.6	28.0	60.1	65.0	—	—	—	33.99
法	11.3*	18.6*	23.0*	55.2	60.0	57.1	56.7	63.2	78.1
意	10.8	13.3	22.2	31.4	38.0	—	—	68.9	82.2
日	2	18.6	40.26	87.2	132.5	214.6	245.5	265.3	282.4

* 需要量。

西欧在1950年时的乙烯产量远远落后于美国，但在1960~1970年间年平均增长率为24%，比美国快一倍。西欧1970年产量约为600万吨，估计1975年约为1200万吨，可以赶上美国，1980年可能超过美国。几个国家和地区乙烯生产所占比例见表1-7。

丙烯近年来也增长很快，目前已成为石油化工的第二个最重要的原料。丙烯通常是作为石油催化裂化的副产品，或裂解烃类制取乙烯的联产品而获得的。美国和西欧丙烯来源见表1-8。

表 1-7 几个国家和地区乙烯生产
所占比例(%)^[8]

国 别	1960年	1965年	1970年	1975年*	1980年*
美	75	61	45	40	37
西欧	21	26	36	40	38
日本	3	11	15	14	14
其他	1	2	4	6	11

* 估计数字。

由于石油化工和燃料对丙烯的需要量日益增加, 将来可能出现丙烯供不应求的局面。因此, 国外正在注意研究通过丙烷催化脱氢或氧化脱氢以直接制造丙烯。

2. 裂解技术的发展

国外石油裂解制烯烃的方法有十几种之多, 管式炉裂解法是目前各国广泛采用、技术比较成熟的方法。除管式炉裂解法外, 国外还在生产中采用或研究开发其他裂解方法, 如: 催化裂解法、部分氧化法、移动床与流化床法、蓄热炉裂解法、原油水蒸汽裂解法等离子体法、熔铅法、加氢裂解法等, 但是由于存在某些技术、经济问题, 其发展速度和重要性远不能与管式炉裂解法相比。

表 1-8 美国、西欧丙烯来源(%)^[8]

	美 国		西 欧	
	从乙烷裂解	从石油炼制	从轻油裂解	从石油炼制
1960 年	—	—	57	43
1965 年	10	90	76	24
1970 年	16	84	88	12
1972 年	—	—	90	10

管式炉裂解主要有: 鲁姆斯法(Lummus)、斯通-韦伯斯特法(Stone & Webster)、凯洛格法(Kellogg)、埃索法(Esso)、勃朗法(Braum)、环球油品公司法(UOP)、福斯特-惠勒法(Foster-Wheeler)、西拉斯法(Selas)、IFP 法、BASF 法、鲁奇法(Lurgi)、三菱油化法等。

鲁姆斯法是国外最广泛采用的一种方法, 已建有 62 个以上的工厂, 总生产能力约为 1100 万吨/年, 占世界第一位。斯通-韦伯斯特法建厂总生产能力低于鲁姆斯法, 居于第二位。

管式炉裂解技术的发展是与原料重质化、多样化, 生产大型化等特点密切结合的。现将近年来主要发展情况概述如下:

(1) 提高裂解深度

六十年代前后, 为了得到更高的烯烃收率和更有选择性的产品分配, 管式炉裂解法普遍向较高深度裂解方向发展。提高裂解深度主要是通过提高裂解管出口温度来达到, 表示裂解深度的 KSF(动力学裂解深度)值, 在五十年代为 1.5~2.0, 现已达到 3.5~4.0。

(2) 缩短裂解停留时间

这是提高烯烃收率和减少副反应的一项重要措施。五十年代的停留时间为 1.8~2.5 秒, 六十年代为 0.5~1.3 秒, 现在为 0.2~0.5 秒。流速已高达 300 米/秒, 接近于音速。现在正进行停留时间为 100 毫秒的“超短”时间的裂解研究工作。

(3) 提高裂解温度、加大热强度

提高裂解温度和缩短停留时间是提高乙烯产量的主要措施。温度高, 则烯烃(特别是乙

烯)的收率高。五十年代最高裂解温度为 750°C ，现在一般都在 850°C 以上，也可以在 900°C 。裂解炉管壁温度过去为 870°C ，现在一般高达 1000°C 。

根据上述要求，必须向炉管提供更多的热量，加大热强度。五十年代热强度为 2.44 万大卡/时·米²，现已增至 10 万大卡/时·米²。

(4) 改进裂解炉结构

a. 水平炉管改为立式炉管：四十年代时的炉管是贴壁水平排列，1964 年起改为立式管，即垂直悬吊式管。立式管优点为：吊架不在高温区，炉温可不受吊架材质的限制；立式管可自由伸缩。

b. 改进炉管排列：新建的立式炉，几乎都采用布置于炉中心的单排立式管、双面辐射结构。这样可以加大热强度，且加热均匀，管内不易过热结焦，能延长操作周期和炉管使用寿命。

c. 减小炉管直径：减小管径可以提高外管表面积与反应烃容积的比率，从而增加热强度；此外，也可缩短停留时间。六十年代初期，管径多为 $4.5\sim 5$ 英寸，而现在则多为 $3.5\sim 4$ 英寸。美国斯通-韦伯斯特公司 USC 炉的管径仅 $2\sim 2.5$ 英寸。日本三菱油化公司采用椭圆管（短径 60 毫米，长径 208 毫米），其外表面积比圆管增加 $1\sim 1.5$ 倍。美国鲁姆斯公司 SRT-II 型炉采用改变炉管直径的办法，在辐射炉管前一部分采用小管径，使原料进入裂解炉管后能急速升温到裂解温度；在炉子出口部分采用较大管径，使烃分压较低，从而使裂解气迅速离开高温区，以减少二次反应，提高乙烯收率。

d. 采用耐更高温度的新型管材：五十年代，普遍使用 18-8 镍铬钢管，温度使用上限为 815°C 。目前，广泛使用的是 HK40(Gr25Ni20)离心浇铸管，可在 1100°C 下使用。为要求更高使用温度，还可使用 Gr25 Ni35 系列的钢管或金属-陶瓷管，据称使用新型合金管的最高温度可达 1300°C 。

在管材加工方法上也有不少改进，过去多采用冷拉法，管子抗高温蠕变性差；现在主要采用离心浇铸法，可以提高管子耐热性，但管内部需加工提高光洁度，以增强其抗渗碳能力。三菱油化公司发明了垂直连续熔造法制作椭圆形管。

e. 燃料多样化：裂解炉燃料可用液体、气体或气液混用。燃料的种类和数量对烧嘴形式、位置及加热均匀性都有影响。使用较重质的燃料，可使生产成本降低。过去多采用侧壁加热，但这只能适用于烧气或烧轻质液体燃料的情况。后来发展在底部装烧嘴，可以用几种燃料，但不易使炉温均匀。现在，不少公司采用上述两者相结合的办法，即侧壁烧嘴烧气，底部烧嘴可以烧多种燃料，这样既适应了燃料的多样化要求，又可使加热均匀。

f. 解决清焦问题：用水蒸汽稀释，可以减轻管内结焦，延长清焦周期。过去，包括裂解炉与急冷锅炉的清焦，共需 $3\sim 4$ 天，不仅会降低产量和耐火砖的使用寿命，而且妨碍裂解炉的长期稳定运转。最近在这方面有若干发展。美国孟山都公司采用重质油和气态烃原料交替进行裂解的方法。三菱油化公司，最近发展了不停炉清焦法的新工艺，将炉出口温度两次降低至 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，停进裂解原料，而以蒸汽与空气的混合气将炉管及急冷锅炉上附着的炭烧去，这项作业能在 24 小时内完成。清焦完毕后，再通入裂解原料，能使开工率提高很多。

埃索公司发展了使裂解管能在操作运转过程中清焦的新方法。采用此方法时，炉管可以在与裂解操作相似的温度下清焦。这样，炉子可以部分清焦，部分裂解原料。裂解炉不用循