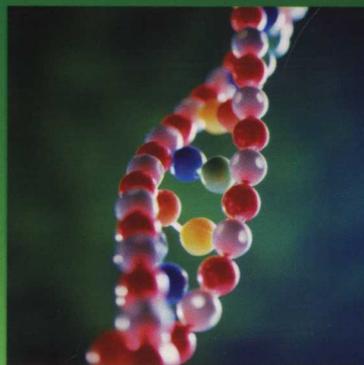




普通高等教育“十一五”国家级规划教材



王焕梅 主编

有机化工生产技术



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化工生产技术

王焕梅 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

全书共分为十章,前五章主要阐述七大基本有机原料——乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇的生产技术,后五章讲解七大基本有机原料的衍生产品的生产技术,对重点装置安排了化工装置的开、停工知识和常见的异常现象及处理方法等。绪论中介绍了基本概念及基本计算,每章内设计了“动手查资料”、“相关链接”、“知识窗”、“思考题”等栏目,旨在拓宽学生的知识面和培养学生的主动性。

本书针对高职教育的特点,选择理论知识内容遵守“必需、够用”的原则,叙述简明扼要、通俗易懂;实际知识大多选用我国现有装置的真实范例,更突出与现场实际较为密切的知识的分析和讨论,为学生取得操作工技能证书奠定了基础,同时也对国内、外先进技术进行了介绍。

本书适用于应用性、技能型人才培养的各类教育,也可供相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化工生产技术/王焕梅主编. —北京:高等教育出版社,2007.1

ISBN 978-7-04-020146-8

I. 有... II. 王... III. 有机化工-生产工艺-高等学校:技术学校-教材 IV. TQ206

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 146172 号

策划编辑 王 冰 责任编辑 董淑静 封面设计 于 涛 责任绘图 黄建英
版式设计 王艳红 责任校对 朱惠芳 责任印制 韩 刚

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landrao.com
印 刷	北京鑫丰华彩印有限公司		http://www.landrao.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×1092 1/16	版 次	2007 年 1 月第 1 版
印 张	14	印 次	2007 年 1 月第 1 次印刷
字 数	340 000	定 价	17.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 20146-00

高等职业教育化学化工类专业系列教材编审委员会

主任:曹克广 丁志平

副主任:李居参 张方明 杨宗伟 李奠础

委员:(以姓氏笔画为序)

马秉骞	于乃臣	邓素萍	牛桂玲	王宝仁	王炳强
王建梅	王桂芝	王焕梅	田立忠	关荐伊	刘爱民
刘振河	刘登辉	曲志涛	孙伟民	伍百奇	许宁
陈长生	陈宏	初玉霞	冷士良	冷宝林	吴英绵
张正兢	张荣成	张淑新	陆英	林峰	周波
胡久平	胡伟光	侯文顺	侯侠	赵连俊	高琳
耿佃国	索陇宁	徐瑞云	曹国庆	程忠玲	魏培海

前 言

高等职业教育强调职业性、实用性和地方性,对理论知识坚持“必需、够用”的原则,对实践知识更强调对职业的针对性和职业技能的培训。化工技术类专业的培养模式和教学改革都围绕着采用“双证制”来进行,即毕业生不仅有学历证书,还要至少有一种职业资格证书,学生毕业即能上岗工作。本教材就是针对这一思路而编排相关教学内容的。选择理论知识内容简明扼要、通俗易懂;实际知识大多选用我国现有装置的真实范例,更突出与现场实际较为密切的知识的分析和讨论,为学生取得操作工技能证书奠定了基础,同时也对国内、外先进技术进行了介绍。

全书共分为十章,前五章主要阐述七大基本有机原料——乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇的生产技术,即第一章石油烃热裂解、第二章裂解气的分离、第三章丁二烯的生产、第四章石油芳烃的生产、第五章甲醇的生产;后五章讲解七大基本有机原料的衍生产品的生产技术,即第六章乙烯系产品的生产、第七章丙烯系产品的生产、第八章C₄系产品的生产、第九章芳烃系产品的生产、第十章甲醇系产品的生产。每个产品的生产技术包括产品性质和用途的介绍、生产方法的发展、生产原理的分析、操作条件的选择及工艺流程的安排、典型设备的介绍,同时对重点化工装置的开、停工知识和常见的异常现象及处理方法等也做了介绍;在绪论中介绍了基本概念和基本计算,与相关基础课有了必要的衔接;在每章还设计了“动手查资料”、“相关链接”、“知识窗”、“思考题”等栏目,旨在拓宽学生的知识面和培养学生的学习的主动性。

本书绪论、第一章、第二章、第三章和第八章由兰州石化职业技术学院的王焕梅编写,第四章和第九章由兰州石化职业技术学院的袁科道编写,第六章和第七章由南京化工职业技术学院的程惠明编写,第五章和第十章由辽宁石油化工大学的王景芸编写,全书由王焕梅统稿,南京化工职业技术学院的许宁担任主审。

在2006年7月于兰州石化职业技术学院举行的化工技术类专业教材审稿会上,各位专家提出了宝贵的意见,在编写过程中还得到了兰州石化公司石化研究院李吉春同志的指导和帮助,编写人员所在地石油化工企业也给予了大力支持,在此一一表示感谢;同时也感谢高等教育出版社的组织和指导。在编写教材的过程中,作者参考了大量的文献资料,在此特向文献资料作者表示感谢。所列参考文献如有遗漏之处,敬请谅解。

由于编者水平所限,加之时间仓促,难免有不妥之处,敬请广大师生和读者批评指正,并深表感谢。

编者

2006年8月

目 录

绪论	1	二、烃类裂解中部分异常现象产生的原因与处理方法	27
一、化学工业	1	第七节 化工生产中开、停车的一般要求	27
二、有机化工的原料来源	2	一、基建完成后的第一次开车	27
三、生产过程的常用指标	6	二、停车及停车后的处理	28
四、有机化工生产技术	8	范例:某厂裂解炉开、停车主要步骤	29
知识窗	10	知识窗	30
思考题	10	本章小结	30
第一章 石油烃热裂解	11	思考题	31
第一节 乙烯的生产方法	12	第二章 裂解气的分离	32
一、管式炉裂解技术	12	第一节 裂解气的组成及分离方法	32
二、催化裂解技术	12	一、裂解气的组成及分离要求	32
三、合成气制乙烯(MTO)技术	12	二、裂解气分离方法简介	32
第二节 石油烃热裂解的原料	13	第二节 压缩与制冷	34
一、裂解原料来源和种类	13	一、裂解气的压缩	34
二、合理选择裂解原料	13	二、制冷	35
第三节 石油烃热裂解的生产原理	14	第三节 气体净化	38
一、烃类裂解的一次反应	14	一、酸性气体的脱除	39
二、烃类裂解的二次反应	15	二、脱水	40
第四节 石油烃热裂解的操作条件	16	三、脱炔	40
一、裂解温度	16	四、脱一氧化碳(甲烷化)	42
二、停留时间	17	第四节 裂解气深冷分离	43
三、裂解反应的压力	18	一、深冷分离流程	43
第五节 石油烃热裂解的工艺流程	20	二、脱甲烷塔	46
一、管式炉的基本结构和炉型	20	三、乙烯的精馏	47
二、裂解气急冷	22	四、丙烯的精馏	48
三、裂解炉和急冷换热器的结焦与清焦	23	第五节 裂解气分离操作中的异常现象	48
四、裂解工艺流程	24	知识窗	49
第六节 生产中异常现象的处理	26	本章小结	49
一、生产中常见的异常现象及其产生的原因	26		

思考题	50	一、生产原料——合成气的制备	82
第三章 丁二烯的生产	51	二、生产甲醇的原理	83
第一节 丁二烯的生产方法	51	三、生产甲醇的操作条件	84
一、乙腈法	52	四、生产甲醇的工艺流程	85
二、二甲基甲酰胺法	52	知识窗	88
三、N-甲基吡咯烷酮法	53	本章小结	89
第二节 C₄ 抽提生产丁二烯	54	思考题	89
一、萃取精馏的基本原理	54	第六章 乙烯系产品的生产	90
二、萃取精馏的操作特点	55	第一节 乙烯直接氧化法生产环氧	
三、工艺流程	55	乙烷	91
第三节 丁二烯萃取精馏塔(ACN法)		一、概述	91
生产中的异常现象举例	59	二、反应原理	92
知识窗	60	三、操作条件	93
本章小结	60	四、工艺流程	95
思考题	60	五、典型设备——氧化反应器	95
第四章 石油芳烃的生产	61	第二节 乙烯液相氧化法生产乙醛	96
第一节 催化重整	61	一、概述	96
一、催化重整的反应原理	62	二、生产原理	98
二、催化重整的生产过程	64	三、影响氧化的因素	98
第二节 裂解汽油加氢	70	四、工艺流程	100
一、裂解汽油的组成	70	五、典型设备——反应器	102
二、裂解汽油加氢精制过程	70	第三节 乙烯气相氧化法生产醋酸	
第三节 对二甲苯的生产	72	乙烷	103
一、歧化或烷基转移生产苯与二甲苯	72	一、概述	103
二、C ₆ 芳烃异构化	75	二、反应原理	104
三、C ₈ 芳烃的分离	77	三、操作条件	105
知识窗	78	四、工艺流程	107
本章小结	79	五、典型设备——醋酸蒸发器	108
思考题	79	第四节 乙烯氧氯化法生产氯乙烷	109
第五章 甲醇的生产	80	一、概述	109
第一节 生产方法	80	二、反应原理	110
一、氯甲烷水解法	80	三、操作条件	111
二、甲烷直接氧化法	81	四、工艺流程	113
三、合成气生产甲醇法	81	五、典型设备——流化床反应器	117
第二节 合成气生产甲醇	82	知识窗	117
		本章小结	118
		思考题	119

第七章 丙烯系产品的生产	120	思考题	155
第一节 丙烯氨氧化生产丙烯腈	121	第九章 芳烃系产品的生产	156
一、概述	121	第一节 苯烷基化生产乙苯	158
二、反应原理	123	一、概述	158
三、操作条件	124	二、反应原理	158
四、工艺流程	125	三、操作条件	160
五、典型设备——流化床反应器	127	四、工艺流程	161
第二节 苯酚和丙酮的生产	127	第二节 乙苯脱氢生产苯乙烯	163
一、概述	127	一、概述	163
二、反应原理	128	二、反应原理	163
三、操作条件	130	三、操作条件	164
四、工艺流程	131	四、工艺流程	166
第三节 丁辛醇的生产	132	五、异常现象及处理方法	168
一、概述	132	第三节 硝基苯催化加氢生产苯胺	169
二、反应原理	134	一、概述	169
三、操作条件	136	二、反应原理	171
四、工艺流程	138	三、操作条件	172
五、典型设备——羰基合成反应器	140	四、工艺流程	173
知识窗	140	范例:某厂苯胺装置硝基苯还原部分 的开、停车	173
本章小结	141	第四节 对二甲苯氧化生产对苯二 甲酸	175
思考题	142	一、概述	175
第八章 C₄ 系产品的生产	143	二、反应原理	176
第一节 概述	143	三、操作条件	177
一、C ₄ 烃的来源及组成	143	四、工艺流程	178
二、C ₄ 烃的综合利用途径	144	知识窗	182
第二节 顺丁烯二酸酐的生产	145	本章小结	182
一、概述	145	思考题	183
二、反应原理	147	第十章 甲醇系产品的生产	184
三、操作条件	147	第一节 甲醛的生产	184
四、工艺流程	148	一、概述	184
第三节 甲基叔丁基醚的生产	150	二、银法生产甲醛	185
一、概述	150	三、铁钨法生产甲醛	188
二、反应原理	151	第二节 氯甲烷的生产	190
三、操作条件	151	一、概述	190
四、工艺流程	152		
知识窗	154		
本章小结	154		

二、甲醇氯化法生产氯甲烷	191	本章小结	201
三、甲烷氯化法生产氯甲烷	192	思考题	201
第三节 甲醇为原料的新技术	195	附录	202
一、以甲醇为原料生产甲胺	195	附录 1 部分有机化工常用物质重要 物性数据表	202
二、以甲醇为原料生产醋酸	196	附录 2 部分基本有机化工产品国家 标准	204
三、以甲醇为原料生产乙醇	197	参考文献	214
四、以甲醇为原料生产烯烃	198		
五、甲醇在精细化工和高分子工业中 的应用	200		
知识窗	200		

绪论

知识目标:

- 了解化学工业的分类及有机化工含义
- 理解有机化工的原料来源
- 掌握有机化工生产技术的相关概念

能力目标:

- 能分析石油炼制为有机化工提供原料的途径
- 能应用生产过程主要指标的概念进行计算



一、化学工业

1. 化学工业的分类

化学工业又称化学加工工业,它是指利用化学反应改变物质结构、成分、形态而生产化学品的制造业。

广义的化学工业包括加工过程,主要表现为化学反应过程的所有生产部门。由于生产的发展,有的加工过程虽然表现为化学反应过程,但却已独立成为单独的工业部门,如冶金工业、建筑材料工业、造纸工业、制革工业、陶瓷工业和食品工业等。在中国,一种工业往往被狭义理解为某个工业部门所管辖的那部分行业和企业的整体。狭义的化学工业则是指原化工部所管辖的那部分行业和企业的整体。随着行政管理体制的变更,管理部门所管辖的范围时大时小,那么这样划分是不科学的。一般认为化学工业应介于上述广义和狭义的定义之间。

化学工业按产品的元素构成大体可分为两大类:无机物化学工业和有机物化学工业,简称无机化工和有机化工。虽然组成有机化合物的元素品种并不多,但有机化合物的数量却十分庞大。目前已确定结构的有机化合物已超过1 000万种,且每年仍以几万到几十万的速度在递增。但目前无机化合物只有几十万种。这说明有机化工产品的数量和品种在整个化学工业中占有重要地位。

有机化工涉及的范围较广,如石油炼制工业、石油化学工业、有机精细化工、高分子化工、食品化工等。

如果按原料的来源和加工特点来分类,化学工业则可分为石油化工、煤化工、天然气化工等。

在化学工业各部门之间,由于原料与产品的关系,而存在着相互依存和相互交叉的关系。例如:合成气是燃料化工的产品,又是无机化工(如合成氨)和有机化工(如甲醇)的原料;乙烯、丙烯等大量石油化学品,都是有机化工原料,又分别是聚乙烯、聚丙烯等聚合物的单体;二氧化钛既是无机盐工业的产品,又是颜料工业的产品;硝酸铵既可用于作化肥,又可用于作炸药;聚丙烯酰胺既是高分子化工的产品,又是一种油田化学品、水处理剂,后者属于精细化学品等。这说明化学工业

所属部门的划分不是绝对的,它依划分的角度而异,也随着生产的发展阶段和各国情况的不同而有所变化。

2. 有机化工产品

从石油、天然气、煤等自然资源出发,经过化学加工得到的以碳氢化合物及其衍生物为主的基本有机化工产品,如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙炔、萘等,它们是有机化工的基础原料,产量很大。这些基本有机化工产品经过各种化学合成过程可以生产出种类繁多、品种各异、用途广泛的有机化工产品,如以乙烯为原料进一步合成、生产氯乙烯、环氧乙烷,以丙烯为原料生产丙烯腈等产品。本教材的内容也是根据这一思路进行编排,即前五章讲解乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇等基本有机化工产品的生产,后五章则是介绍以这些产品为原料进一步生产其他有机化工产品的生产技术。

二、有机化工的原料来源

有机化工的原料来源也在发生变化,最早是采用农林副产品,后来主要使用煤,第二次世界大战后,石油和天然气所占比例逐渐增加,在发达国家,以石油和天然气为原料的有机化工产品已占93%以上。由于农林副产品的收购和储存困难,品种单调,虽然近年来粮食生产乙醇有所发展,但规模较大企业不多。因此,人们把煤、天然气、石油称为有机化工的三大原料资源。

(一) 煤及其利用

煤是古代的植物埋在地下,在几乎没有空气的情况下,经过长期的煤化作用而形成的固体燃料。

煤的结构极其复杂,但都含有芳核结构,所以煤是由含碳、氢的多种结构的大分子有机化合物和含少量硅、铝、铁、钙、镁的无机矿物组成。煤与大多数工业上重要的有机化工产品相比,含氢太少,而且有稠环结构,所以要将其转化为有用的化学产品,需要进行深度加工。其加工方法主要如下:

1. 煤的焦化(或高温干馏)

在隔绝空气的条件下加热煤,使其分解生成焦炭、煤焦油、粗苯和焦炉气。其中在煤焦油中可得到萘,在粗苯中可得到苯、甲苯、二甲苯等。

2. 煤的汽化

煤的汽化是以煤或煤焦油为原料,以氧气、水蒸气等作汽化剂在高温条件下通过化学反应把煤或煤焦油转化为含氢、一氧化碳等气体的过程。由氢和一氧化碳等气体组成的混合物称为合成气。合成气是一种重要的化工原料,除用于生产合成氨外,还可以生产有机化工产品,如甲醇等。

3. 煤的液化

煤的液化是指煤经过化学加工转化为液体燃料的过程。煤的液化分为直接液化和间接液化。

煤的直接液化是采用加氢的方法,使煤转化为液态烃,液化产品也称为人造石油,可进一步加工成各种液体燃料。

煤的间接液化是预先制成合成气,然后通过催化剂作用将合成气转化为烃类燃料、含氧化合物燃料。

在 20 世纪 50 年代,煤曾作为有机化工的主要原料。60 年代后,由于石油化工的发展,煤在化工原料中的位置下降。但由于石油及天然气储量有限,所以近年来煤化工又逐渐发展起来(具体内容请参考煤化工相关资料,本教材不再详述)。

(二) 天然气及其利用

天然气是埋藏在地下的主要含甲烷的可燃性气体。

21 世纪被人们称为天然气时代,天然气不仅是一种清洁优质的能源,而且也是一种重要的化工原料。

根据天然气的组成可将天然气分为干气和湿气。干气主要成分是甲烷,其次还有少量的乙烷、丙烷和丁烷及更重的烃,也会有 CO_2 , N_2 , H_2S 和 NH_3 等,对它稍加压缩不会有液体产生,故称为干气;湿气中除含有甲烷和乙烷等低碳烷烃外,还含有少量轻汽油,对它稍加压缩就有称为凝析油的液态烃析出,故称为湿气。

干气是生产合成氨和甲醇的重要化工原料。湿气中 C_2 以上烃类含量高,这些烃类都是热裂解制低级烯烃的优质原料(见第一章)。



动手查资料 查有关“天然气化工”方面的资料,比较我国与世界天然气化工的现状与发展。

(三) 石油及其利用

石油是化石燃料之一,是从地下深处开采出来的黄色乃至黑色的可燃性黏稠液体,常与天然气并存。它是由远古海洋或湖泊中的生物在地下经过漫长的地球化学演化而形成的复杂混合物。

石油不是一种单纯的化合物,而是由数百种碳氢化合物组成的混合物,成分非常复杂。其成分按化学组成可分为烃类和非烃类两大类。烃类主要是烷烃、环烷烃和芳香烃,一般不含烯烃。非烃类主要是含硫化合物、含氮化合物、含氧化合物及胶质和沥青质等。

由油田开采出来未经加工处理的石油称为原油。将原油加工成各种石油产品的过程称为石油炼制。石油在开采和加工过程中,得到许多气体和液体产品,它们都是有机化工的原料。因此,有机化工原料的来源与石油炼制工业有密切的关系,必须对石油炼制工业有一个大概认识。

在此主要介绍石油炼制过程中的常减压蒸馏、催化裂化、催化重整、催化加氢裂化、焦化和加氢精制等工艺生产过程。

1. 原油的常减压蒸馏

常减压工艺流程图如图 0-1 所示。

预处理过的原油经预热到 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 后进入初馏塔,初馏塔主要将原油中部分较轻的组分蒸出。蒸出的塔顶油气经冷凝冷却后进行气、液分离,气体称为拔顶气,液体是轻汽油;初馏塔底馏出的称为拔头原油。拔头原油经常压炉加热到 $360\sim 370^\circ\text{C}$,进入常压塔,在此轻质油料被汽化蒸出。常压塔塔顶蒸出汽油;常压塔侧线馏分分别进入汽提塔进行汽提蒸馏,然后用泵送经换热器冷却后作为煤油、轻柴油和重柴油去成品罐;塔底馏分称为常压重油。常压重油再用泵送经减压炉加热到 410°C 左右进入减压塔进行减压蒸馏。采用减压操作是为了避免在高温下重组分

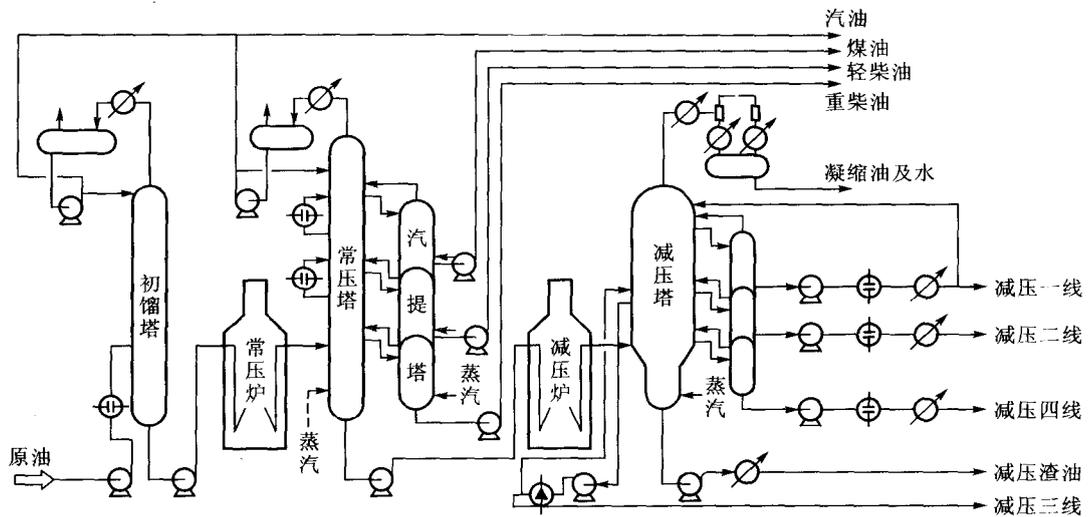


图 0-1 常减压工艺流程图

的分解。减压塔顶油气经冷凝冷却后用二级蒸汽抽空器抽去不凝气,以保证在要求的真空度下操作;减压塔侧线的馏分油可作为催化裂化等二次加工的原料或生产润滑油的原料;减压塔底油称为减压渣油,它经泵升压后与原油换热以回收热量,再经适当冷却后送出装置。

原油经常减压蒸馏后,得到拔顶气、汽油、煤油、柴油、催化裂化原料或生产润滑油的原料等。拔顶气中乙烷占 2%~4%,丙烷约占 30%,丁烷约占 50%,其余为 C_5 及 C_6 以上的组分,可用作燃料或作为生产烯烃的裂解原料。初馏塔顶和常压塔顶得到的轻汽油和(重)汽油,称为直馏汽油,也称为石脑油,它是有机化工中裂解生产低级烯烃的很好的原料,经过重整处理还可制取石油芳烃和高质量汽油。原油直接蒸馏得到的煤油、柴油也称为直馏煤油、直馏柴油,它们除可进一步加工、制取合格的燃料油外,都是重要的裂解原料。常压塔三、四线产品和减压塔侧线产品,并称为“常减压馏分油”,可作为炼油厂的裂化原料或生产润滑油的原料,也可作为化工厂生产烯烃的裂解原料。减压渣油可作锅炉燃料,也可进一步分离出高黏度润滑油和地蜡,或氧化得石油沥青、焦化得石油焦,并副产气态烃、汽油和柴油等。

原油的常减压蒸馏过程只是物理过程,并不发生化学变化,所以得到的轻质燃料无论是数量还是质量都不能满足要求,例如,汽油的收率一般不足 25%,辛烷值只有 30~40。原油的常压蒸馏和减压蒸馏称为原油的一次加工,为了生产更多的燃料和化工原料,需对各个馏分进行二次加工,即常减压馏分油需经进一步化学加工过程,如催化裂化、催化重整、催化加氢裂化、延迟焦化等。

2. 催化裂化

催化裂化是炼油厂中提高原油加工深度,生产汽油、柴油和液化气的最重要的一种重油轻质化的工艺过程。

催化裂化是重质油在酸性催化剂存在下,于 500°C 左右, $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下发生裂解,生成气态烃、汽油、柴油和焦炭的过程。

$C_1 \sim C_2$ 的气体称为干气,约占 10%~20%;其余 $C_3 \sim C_4$ 的气体被冷凝为液态烃,称为液化

气。干气中含有 10%~20% 的乙烯,液化气中丙烯和丁烯含量可达 50% 左右,它们都是基本有机化工原料。液化气中还含有丙烷和丁烷,可作为生产烯烃的裂解原料。催化裂化生产的汽油和柴油产品中因含有较多的烯烃,不宜作裂解的原料。

3. 催化重整

催化重整是生产石油芳烃和高辛烷值汽油组分的主要工艺过程,是炼油和石油化工的重要生产工艺之一。催化重整是以 $C_6 \sim C_{11}$ 石脑油为原料,在一定的操作条件和催化剂的作用下,使轻质原料油(石脑油)的烃类分子结构重新排列整理,转变成富含芳烃的高辛烷值汽油(重整汽油),并副产液化石油气和氢气的过程。

催化重整最初是用来生产高辛烷值汽油,但现在已成为生产芳烃的重要方法。

催化重整中主要的化学反应是环烷烃和烷烃脱氢芳构化而形成芳烃、正构烷烃异构化生成异构烷烃(参见第四章)。

由于产物中芳烃和异构烷烃多,所以汽油的辛烷值很高,达 90 以上。经反应后所得重整汽油中含 30%~60% 的芳烃,还含有烷烃和少量的环烷烃。重整汽油经抽提出芳烃后,抽余油可作为汽油组分,也可作为生产烯烃的裂解原料。

4. 催化加氢裂化

催化加氢裂化是在加热、高氢压和采用具有裂化和加氢两种作用的双功能催化剂的条件下,使重质油发生裂化反应,转化为气态烃、汽油、喷气燃料(航煤)、柴油等的过程。

催化加氢裂化过程中主要发生的化学反应:大分子烷烃加氢裂解成较小分子烷烃;环烷烃开环生成链烷烃;芳烃加氢生成环烷烃;含 S, N, O, 金属等元素的化合物加氢分别生成 H_2S , NH_3 , H_2O , 金属和烷烃。

催化加氢裂化的产品中,气体产品主要成分为丙烷和丁烷,可作为裂解的原料;汽油(石脑油)可以直接作为汽油组分或溶剂油等石油产品,也可作为催化重整原料或生产烯烃的裂解原料;加氢裂化喷气燃料(航煤)烯烃含量低,芳烃含量少,结晶点低,烟点高,是优质的喷气燃料;加氢裂化柴油硫含量很低,芳烃含量也较低,十六烷值大于 60,安定性高,适合用来调和生产低硫车用柴油。加氢裂化尾油芳烃指数(BMCI)低,是裂解制乙烯的良好原料。

5. 延迟焦化

焦化是以贫氢的重质油(如减压渣油、裂化渣油等)为原料,在高温下进行深度的热裂解和缩合反应的热加工过程。延迟焦化只是在加热炉管中控制原料油基本上不发生裂化反应,而延缓到专设的焦炭塔中进行裂化反应,故称“延迟焦化”。

焦化过程的产物有气态烃、汽油、柴油、蜡油和焦炭。气态烃中所含乙烯、丙烯和丁烯可直接回收利用,气态烃中所含大量的甲烷和乙烷,可作为有机化工原料;焦化汽油和焦化柴油中不饱和烃含量高,必须经过加氢精制后才能作为汽油和柴油产品的调和组分,加氢焦化汽油还可作为催化重整原料或裂解原料;焦化蜡油主要作为催化裂化原料;焦炭可作为冶炼工业或其他工业的燃料。

综上所述,从石油和天然气中获得有机化工原料的途径有两个:一是天然气加工厂的轻烃,如乙烷、丙烷、丁烷等;二是炼油厂的加工产品,如炼厂气(炼油厂生产的气体总称)、石脑油、柴油、重油等,以及炼油厂的二次加工油,如焦化加氢汽油、加氢裂化汽油等。主要途径如图 0-2 所示。

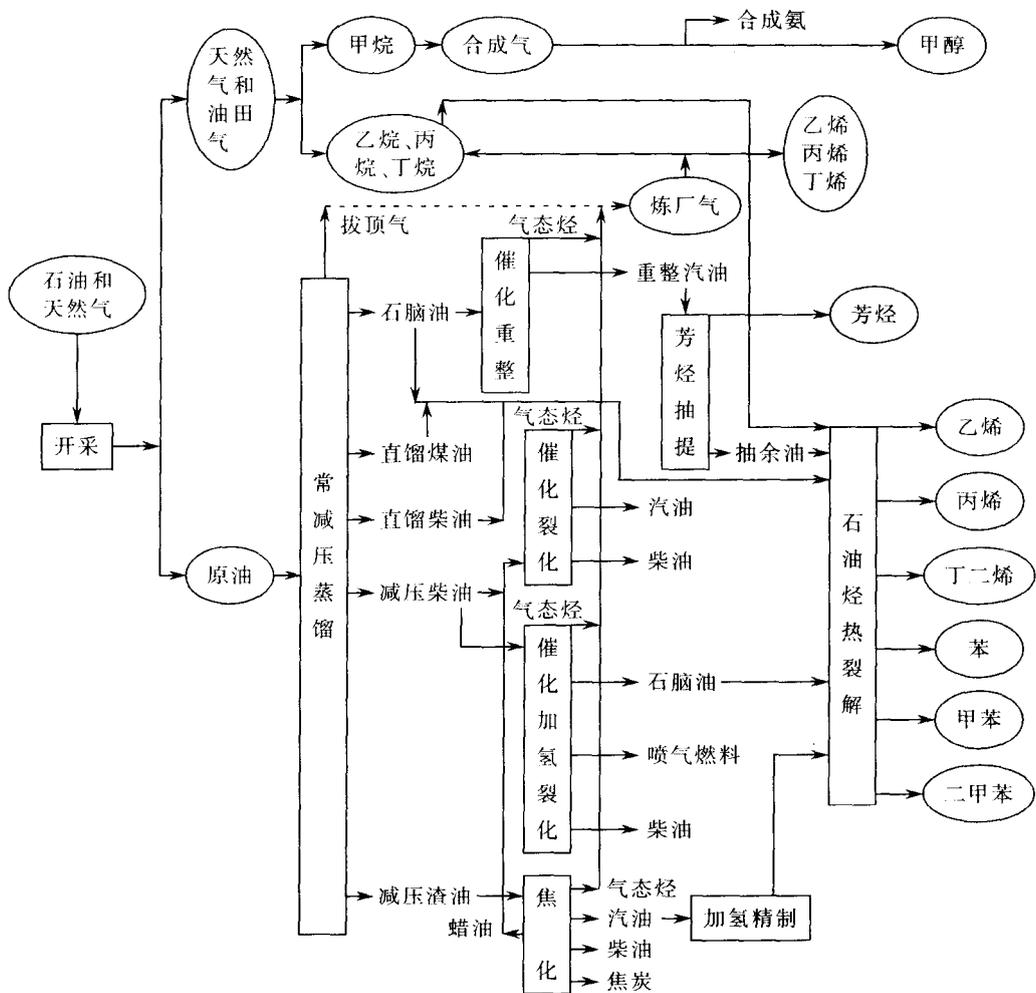


图 0-2 从石油和天然气中获取有机化工原料的主要途径示意图

三、生产过程的常用指标

为了说明生产中化学反应进行的情况,反映某一反应系统中,原料的变化和消耗情况,需要引用一些常用的指标,用于工艺过程的研究开发及指导生产。

1. 生产能力

化工装置在单位时间内生产的产品量或在单位时间内处理的原料量,称为生产能力。其单位为 kg/h, t/d, kt/a, Mt/a 等。化工装置在最佳条件下可以达到的最大生产能力称为设计能力。

2. 转化率

转化率是表示进入反应器内的原料与参加反应的原料之间的数量关系。转化率越大,说明参加反应的原料越多,转化程度越高。由于进入反应器的原料一般不会全部参加反应,所以转化

率的数值小于 1。

工业生产中有单程转化率和总转化率之分。

(1) 单程转化率

$$\begin{aligned}\text{单程转化率} &= \frac{\text{参加反应的反应物量}}{\text{进入反应器的反应物量}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{进入反应器的反应物量} - \text{反应后剩余的反应物量}}{\text{进入反应器的反应物量}} \times 100\%\end{aligned}$$

例 0-1 用乙烷作裂解原料生产乙烯, 在一定的生产条件下, 通入裂解炉的乙烷量为 7 000 kg/h, 反应后, 尾气中的乙烷量为 2 450 kg/h, 求乙烷的转化率。

$$\begin{aligned}\text{解: 单程转化率} &= \frac{\text{进入反应器的反应物量} - \text{反应后剩余的反应物量}}{\text{进入反应器的反应物量}} \times 100\% \\ &= \frac{7\,000 \text{ kg/h} - 2\,450 \text{ kg/h}}{7\,000 \text{ kg/h}} \times 100\% \\ &= 65\%\end{aligned}$$

(2) 总转化率

对于有循环和旁路的生产过程, 常用总转化率。

$$\text{总转化率} = \frac{\text{过程中参加反应的反应物量}}{\text{进入到过程反应物总量}} \times 100\%$$

例 0-2 用乙烷作裂解原料生产乙烯, 通入裂解炉的新鲜原料乙烷量为 5 000 kg/h, 裂解气分离后, 没有反应的乙烷量为 2 000 kg/h 又返回了裂解炉进行反应, 最终分析裂解气中含乙烷量为 1 500 kg/h, 求乙烷的总转化率。

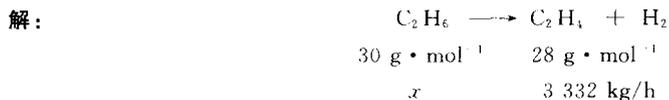
$$\begin{aligned}\text{解: 总转化率} &= \frac{\text{过程中参加反应的反应物量}}{\text{进入到过程反应物总量}} \times 100\% \\ &= \frac{5\,000 \text{ kg/h} - 1\,500 \text{ kg/h}}{5\,000 \text{ kg/h}} \times 100\% \\ &= 70\%\end{aligned}$$

3. 产率(或选择性)

产率表示了参加主反应的原料量与参加反应的原料量之间的数量关系。即参加反应的原料有一部分被副反应消耗掉了, 而没有生成目的产物。产率越高, 说明参加反应的原料生成的目的产物越多。

$$\text{产率} = \frac{\text{生成目的产物所消耗的原料量}}{\text{参加反应的原料量}} \times 100\%$$

例 0-3 用乙烷作裂解原料生产乙烯, 在一定的生产条件下, 通入裂解炉的乙烷量为 7 000 kg/h, 反应后, 尾气中含乙烷量为 2 450 kg/h, 得到乙烯量为 3 332 kg/h, 求乙烯的产率。



$$\text{生成目的产物所消耗的原料量 } x = 3\,332 \text{ kg/h} \times \frac{30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3\,570 \text{ kg/h}$$

$$\begin{aligned}\text{产率} &= \frac{\text{生成目的产物所消耗的原料量}}{\text{参加反应的原料量}} \times 100\% \\ &= \frac{3\,570 \text{ kg/h}}{7\,000 \text{ kg/h} - 2\,450 \text{ kg/h}} \times 100\% \\ &= 78.5\%\end{aligned}$$

4. 收率

表示进入反应器的原料与生成目的产物所消耗的原料之间的数量关系。收率越高,说明进入反应器的原料中,消耗在生产目的产物上的数量越多。

收率也有单程收率和总收率之分。

$$\text{单程收率} = \frac{\text{生成目的产物所消耗的原料量}}{\text{进入反应器的原料量}} \times 100\%$$

$$\text{总收率} = \frac{\text{生成目的产物所消耗的原料量}}{\text{新鲜原料量}} \times 100\%$$

例 0-4 条件同例 0-3,求乙烯的收率。

$$\begin{aligned} \text{解:单程收率} &= \frac{\text{生成目的产物所消耗的原料量}}{\text{进入反应器的原料量}} \times 100\% \\ &= \frac{3\,570\text{ kg/h}}{7\,000\text{ kg/h}} \times 100\% \\ &= 51\% \end{aligned}$$

5. 消耗定额

消耗定额是指生产单位产品所消耗的原料量,即每生产 1 吨 100% 的产品所需要的原料量。

$$\text{消耗定额} = \frac{\text{原料量}}{\text{产品量}}$$

例 0-5 用乙烷作裂解原料生产乙烯,通入反应器的乙烷量为 7 000 kg/h,参加反应的乙烷量为 4 550 kg/h,没有参加反应的乙烷的 5% 损失掉,其余都循环回裂解炉,得到乙烯量为 3 332 kg/h,求乙烯的原料消耗定额。

$$\begin{aligned} \text{解:消耗的原料量} &= 4\,550\text{ kg/h} + (7\,000\text{ kg/h} - 4\,550\text{ kg/h}) \times 5\% = 4\,550\text{ kg/h} + 122.5\text{ kg/h} = 4\,672.5\text{ kg/h} \\ \text{消耗定额} &= \frac{\text{原料量}}{\text{产品量}} \\ &= \frac{4\,672.5\text{ kg/h}}{3\,332\text{ kg/h}} \\ &= 1.4 \end{aligned}$$

工厂中产品的消耗定额包括原料、辅助原料及动力的消耗情况。消耗定额的高低说明生产工艺水平的高低和操作技术水平的好坏。生产中应选择先进的工艺技术,严格控制各操作条件,才能达到高产低耗,即低的消耗定额的目的。

四、有机化工生产技术

(一) 基本概念

1. 装置或车间

把多种设备、机器和仪表适当组合起来的加工过程称为生产装置。例如,石油烃热裂解装置是由原料油贮罐、原料油预热器、裂解炉、急冷换热器、汽包、急冷器、油洗塔、燃料油、汽提塔、裂解轻柴油汽提塔、水洗塔、油水分离器等设备,鼓风机、离心泵等机器,热电偶、孔板流量计、压力计等仪表和自控器适当组合起来的。

2. 化工过程

化工生产从原料开始到制成目的产物,要经过一系列物理的和化学的加工处理步骤,这一系列加工处理步骤,总称为化工过程。

3. 化工单元过程