

安全工程高级人才培养教材

化工工艺及安全

崔克清 陶刚 编



化学工业出版社
教材出版中心

安全工程高级人才培养教材

化工工艺及安全

崔克清 陶刚 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化工工艺及安全/崔克清, 陶刚编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 3

安全工程高级人才培养教材

ISBN 7-5025-5416-5

I. 化… II. ①崔…②陶… III. ①化工过程-工艺学-教材②化工过程-安全技术-教材 IV. TQ0

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 033693 号

安全工程高级人才培养教材

化工工艺及安全

崔克清 陶刚 编

责任编辑: 何曙霓

文字编辑: 操保龙

责任校对: 王素芹

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京兴顺印刷厂印装

开本 720 毫米×1000 毫米 1/16 印张 24 1/4 字数 449 千字

2004 年 5 月第 1 版 2004 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5416-5/G · 1411

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

安全工程高级人才培养教材〈套书〉就要正式出版了。〈套书〉全面收集和总结了几十年来的工业生产过程，特别是以化工、石油化工、冶金化工、制药工业、生物工程、建材工业等为代表的流体工业生产体系安全生产领域的经验和知识，吸取了国外的经验和教训。国内二十余位有较高学术理论水平和丰富经验的专家、教授、学者做出了极大的努力，他们以广博的知识了解历史，了解世界，分析过去，总结现在，为〈套书〉的编写克服种种困难，汇集几十年来积累的知识和经验，调用现代信息工具，查阅大量资料，结合教学、科研和社会实践，伏案整理写作，反复修改，最终使〈套书〉的编写工作基本完成，得以陆续出版。

〈套书〉的内容涵盖了安全工程与科学基础理论及概念、燃烧爆炸理论与技术、物质危险性原理及测控技术、化工工艺及安全、化工安全设计、工业系统安全评价及风险分析、安全工程鉴定技术与实验技术、灾害事故理论与分析技术、管道及压力容器安全技术、电气与静电安全技术、工业危害与控制技术等，在安全工程与科学领域，尤其是在化工安全生产领域，其内容之广泛，结构之系统都是我国建国以来仅有的。〈套书〉是这些专家、教授、学者辛勤劳动的结晶，是他们共同合作的丰硕成果，是他们学识和智慧的总结。在〈套书〉出版之际向为〈套书〉做出贡献的作者以及为〈套书〉提供资料和方便的单位和同志表示衷心感谢。

〈套书〉的正式出版发行，一定会为我国经济建设中培养安全技术与工程高级人才，特别是为化工、石油化工等工业体系培养安全技术与工程高级人才做出贡献。

安全工程高级人才培养教材〈套书〉

编辑委员会

2004年3月

内 容 简 介

《化工工艺及安全》是安全工程专业高级人才培养必须学习的重要课程之一。本书全面系统地介绍了主要化工生产工艺过程中的反应原理、流程、主要装置与设备,以及典型工艺的安全技术与安全工程问题、危险性分析和控制技术 etc 知识;特别是结合生产实践提出了许多生产中的安全案例进行分析,这对当前企业的安全生产具有现实的指导意义。

本书强调基础性、实用性,注重理论联系实际。通过学习,学生不但可掌握化工工艺安全的理论知识,培养实践能力;而且能够增强学生的自学能力和创造性思维,提高化工安全技术与工程管理的综合素质。

本书是为安全工程专业培养高级人才编写的系列教材之一,不仅可供企业工艺人员及安全技术管理人员学习、参考,而且可供高等院校安全工程专业作教材选用。

目 录

1 裂解乙烯与乙烯聚合过程安全技术与工程	1
1.1 乙烯的物理和化学性质	1
1.1.1 乙烯的物理性质	1
1.1.2 乙烯的化学性质	2
1.2 聚乙烯的性能及用途	4
1.3 热裂解过程与反应机理分析	5
1.3.1 热裂解过程	5
1.3.2 过程机理分析	5
1.4 管式炉裂解的工艺流程	6
1.4.1 鲁姆斯 SRT-III 型炉	7
1.4.2 凯洛格毫秒裂解炉	8
1.4.3 斯通-韦勃斯特超选择性裂解炉	9
1.5 裂解气急冷与急冷换热器	9
1.5.1 裂解气急冷	9
1.5.2 急冷换热器	10
1.6 裂解工艺流程	11
1.6.1 原料油供给和预热系统	11
1.6.2 裂解高压蒸气系统	11
1.6.3 急冷油和燃料油系统	12
1.6.4 急冷水和稀释水蒸气系统	13
1.7 压缩系统过程条件分析	13
1.8 裂解气深冷分离流程	14
1.9 乙烯聚合工艺流程	15
1.10 乙烯聚合工艺过程安全分析	18
1.10.1 反应器	18
1.10.2 循环冷却	19
1.10.3 压缩	20
1.10.4 聚合	20
1.11 流化床工艺分析	21

1.12 环管反应器工艺分析	23
1.13 裂解过程火灾爆炸危险分析与控制技术	27
1.14 分离系统危险分析与控制技术	29
1.14.1 低压法	30
1.14.2 高压法	30
1.15 乙烯塔和丙烯塔危险分析与控制技术	30
1.16 裂解炉的结焦与清焦	31
1.17 有毒、有害物质及安全处理	32
1.18 安全设计原则	34

2 合成氨生产过程安全技术与工程	38
2.1 过程机理及工艺控制分析	38
2.1.1 压力	38
2.1.2 温度	40
2.1.3 空间速度	41
2.2 氨分离及合成过程	41
2.2.1 氨分离过程	41
2.2.2 氨合成过程	42
2.3 氨合成塔	44
2.3.1 结构特点	44
2.3.2 冷管式合成塔	45
2.3.3 冷激式合成塔	46
2.4 工艺过程危险性与案例分析	49
2.4.1 造气	49
2.4.2 气柜	52
2.4.3 电除尘	52
2.4.4 脱硫	53
2.4.5 变换	55
2.4.6 脱除二氧化碳	57
2.4.7 精制	59
2.4.8 甲烷化法	64
2.4.9 压缩	65
2.4.10 合成氨	68
2.4.11 氨系统	71
2.4.12 氨水	75
2.5 过程关键安全控制技术	77
2.5.1 催化剂—一氧化碳中毒	77
2.5.2 铜液带入合成塔	79

2.5.3	液氨带入合成塔	79
2.5.4	氢氮比例失调	80
2.5.5	合成塔内件损坏	80
2.5.6	电热器烧坏	81
2.5.7	催化剂同平面温差过大	81
2.5.8	合成塔壁温过高	82
2.5.9	循环机输气量突然减少	82
2.5.10	放氨阀后输氨管线爆裂	82
2.5.11	中置锅炉干锅	83
2.6	天然气原料合成氨生产安全技术	83
2.6.1	工艺过程分析	83
2.6.2	过程安全控制	85
3	催化裂化安全技术与工程	91
3.1	催化裂化工艺及设备	91
3.2	工艺过程分析	92
3.3	再生系统常规安全控制	93
3.4	安全控制	95
4	催化重整生产过程安全技术与工程	99
4.1	催化重整工艺流程	99
4.2	工艺过程分析	103
4.3	催化重整安全控制	105
4.3.1	常规控制	105
4.3.2	先进控制措施	106
4.3.3	影响因素及安全控制	109
4.4	反应器	114
4.4.1	轴向反应器	114
4.4.2	径向反应器	115
4.5	换热器	118
4.5.1	立式换热器	118
4.5.2	板式换热器	119
4.5.3	加热炉	120
5	环氧乙烷生产过程安全技术与工程	121
5.1	环氧乙烷的物理和化学性质	121
5.1.1	物理性质	121

5.1.2	化学性质	121
5.2	环氧乙烷生产过程	124
5.3	乙烯环氧化危险分析	124
5.4	反应机理与平衡条件分析	125
5.4.1	催化剂影响	125
5.4.2	平衡条件分析	126
5.5	过程安全控制技术	126
5.5.1	反应温度和空速	126
5.5.2	反应压力	127
5.5.3	原料纯度及配比	127
5.6	乙烯氧气氧化安全技术分析	128
5.7	反应过程安全技术与控制	130
5.7.1	温度的影响及降低热点温度的措施	130
5.7.2	空速的影响	133
5.7.3	致稳气对氧化反应的影响	134
5.7.4	抑制剂的影响	135
5.7.5	反应压力控制	136
5.7.6	原料纯度对氧化反应的影响	136
5.7.7	防止反应气“尾烧”及异构	137
5.8	空气氧化法安全控制	138
5.9	氧气氧化法安全技术	139
5.9.1	环氧乙烷反应系统	139
5.9.2	二氧化碳脱除系统	140
5.9.3	环氧乙烷解吸和再吸收系统	140
5.9.4	环氧乙烷精制系统	141
5.10	过程危害及控制技术	141
5.11	氧化反应器	143
5.11.1	列管式固定床反应器	143
5.11.2	列管式反应器的温度分布和热稳定性	145
5.11.3	流化床反应器	146
5.12	氧化过程热与爆炸事故分析及控制技术	148
6	丁二烯生产及聚合过程安全技术与工程	151
6.1	丁二烯生产工艺及设备	151
6.1.1	DMF法抽提丁二烯	152
6.1.2	热量分布分析	155

6.2	丁烯氧化脱氢生产丁二烯	156
6.2.1	反应机理	156
6.2.2	反应器	156
6.2.3	工艺流程和工艺条件	158
6.3	丁二烯生产过程中的安全问题	161
6.3.1	丁二烯的物理性质	162
6.3.2	丁二烯的化学性质	165
6.4	丁二烯生产过程安全技术	165
6.5	丁二烯聚合过程安全技术	166
7	聚丙烯生产过程安全技术与工程	168
7.1	丙烯的性质	168
7.2	工艺综述	169
7.3	工艺过程及参数控制分析	171
7.3.1	聚丙烯工艺过程	171
7.3.2	聚丙烯工艺控制	174
7.4	聚合反应装置安全工程分析	177
7.4.1	反应器设计	177
7.4.2	釜式反应器	178
7.4.3	管式反应器	178
7.4.4	流化床反应器分析	179
7.5	安全设计与安全控制	181
7.5.1	有毒有害物质及处理	181
7.5.2	安全设计与安全控制	182
8	丙烯腈生产过程安全技术与工程	187
8.1	丙烯腈的性质	187
8.1.1	丙烯腈的物理性质	187
8.1.2	丙烯腈的化学性质	188
8.2	氨氧化反应及过程分析	188
8.2.1	反应原理	188
8.2.2	反应条件与控制分析	189
8.3	合成反应器	194
8.3.1	合成反应器概况	194
8.3.2	反应器结构	196
8.4	丙烯腈的合成	201

8.5	丙烯腈的精制	202
8.6	丙烯腈生产安全设计与安全控制	205
9	环氧丙烷生产过程安全技术与工程	207
9.1	环氧丙烷物理性质	207
9.2	氯醇法生产环氧丙烷	209
9.2.1	原料规格	209
9.2.2	工艺及设备安全分析与控制	210
9.3	主要工艺设备	217
9.4	间接氧化法生产环氧丙烷	218
9.5	异丁烷生产环氧丙烷	219
9.5.1	原料规格	220
9.5.2	生产原理	220
9.6	乙苯法生产环氧丙烷	223
10	苯酚、丙酮生产过程安全技术与工程	229
10.1	苯酚、丙酮危险性分析	229
10.1.1	苯酚的性质	229
10.1.2	苯酚的贮运安全	233
10.1.3	相关化学品的毒性	234
10.1.4	苯酚装置主要职业危险	234
10.1.5	丙酮的性质	234
10.2	异丙苯法反应机理及过程	235
10.2.1	反应机理分析	235
10.2.2	生产过程危险性分析	236
10.3	氧化反应安全控制条件分析	239
10.3.1	反应温度	239
10.3.2	反应压力	240
10.3.3	添加剂	240
10.3.4	氧分压	240
10.3.5	原料纯度	241
10.4	氧化工艺流程	241
10.5	采用丙酮蒸发移出反应热的流程	243
10.6	异丙苯法生产苯酚、丙酮的安全技术	243
10.6.1	处理含异丙苯过氧化氢物料的一般要求	244
10.6.2	氧化系统的安全措施	244

10.6.3	提浓系统的安全措施	245
10.6.4	分解系统的安全措施	245
10.6.5	中毒与灼伤的预防	245
11	加氢精制过程安全技术与工程	247
11.1	加氢精制反应过程分析	247
11.1.1	加氢脱硫反应	247
11.1.2	加氢脱氮反应	247
11.1.3	加氢脱氧反应	248
11.1.4	烯烃加氢饱和	248
11.1.5	脱除金属和砷	248
11.1.6	卤素化物的脱除	249
11.1.7	反应热和氢耗	249
11.2	过程安全运行分析	249
11.2.1	原料油性质	249
11.2.2	反应压力	249
11.2.3	反应温度	250
11.2.4	空速	250
11.2.5	氢油比	250
11.3	典型工艺流程分析	251
11.4	加氢过程安全技术与工程	252
11.4.1	加氢催化剂安全控制	252
11.4.2	过程安全控制	253
12	环己烷生产过程安全技术与工程	256
12.1	环己烷的物理和化学性质	256
12.1.1	氧化	256
12.1.2	亚硝化	257
12.1.3	硝化	257
12.1.4	氯化	257
12.1.5	脱氢	257
12.1.6	异构化	258
12.1.7	磺化	258
12.2	环己烷的生产工艺	258
12.2.1	悬浮液相加氢法	259
12.2.2	苯气相催化加氢法	261

12.3	环己醇的物理和化学性质	262
12.4	环己醇的生产工艺	263
12.4.1	环己烷空气氧化法	263
12.4.2	苯酚加氢法	266
12.4.3	环己烯水合法	267
12.5	环己酮的物理和化学性质	269
12.6	环己酮的生产工艺分析	270
12.6.1	环己醇脱氢	270
12.6.2	苯酚加氢	272
13	顺丁烯二酸酐生产过程安全技术与工程	273
13.1	顺丁烯二酸酐危险分析	273
13.1.1	物理性质	273
13.1.2	化学性质	274
13.2	苯氧化法生产顺酐工艺	276
13.2.1	工艺原理	276
13.2.2	工艺条件分析与安全控制	279
13.2.3	工艺流程	281
13.2.4	苯法生产顺酐的有害物质及处理	283
13.3	正丁烷氧化法生产顺酐工艺	284
13.3.1	工艺原理	284
13.3.2	正丁烷固定床氧化工艺及流程	285
13.3.3	正丁烷流化床氧化工艺及流程	285
13.3.4	正丁烷移动床氧化工艺及流程	288
13.4	反应器	291
13.4.1	固定床反应器	291
13.4.2	流化床反应器	293
13.5	顺酐生产过程安全措施	294
14	硝化及硝化产物安全技术与工程	296
14.1	硝基苯的性质	296
14.1.1	物理性质	296
14.1.2	化学性质	297
14.2	硝化过程与硝化剂	299
14.3	工艺过程危险性分析	299
14.3.1	传统釜式硝化工艺	299

14.3.2	泵循环硝化法	301
14.3.3	绝热硝化法	301
14.3.4	其他硝化法	302
14.4	典型工艺技术分析	304
14.4.1	生产原料控制	304
14.4.2	主要设备和材质	305
14.4.3	工艺流程说明	305
14.5	安全控制技术与措施	306
14.6	硝化甘油生产过程安全技术	309
14.7	梯恩梯生产过程安全技术	310
14.8	硝基苯还原过程及苯胺生产安全技术	313
14.8.1	还原过程危险性分析	313
14.8.2	硝基苯还原过程危险性分析	314
14.8.3	苯胺的物理和化学性质	314
14.8.4	工艺过程危险分析	318
14.8.5	典型工艺流程	320
14.8.6	过程安全控制技术	323

15	烷基苯生产过程安全技术工程	325
15.1	烷基苯的性质	325
15.1.1	烷基苯的物理性质	325
15.1.2	烷基苯的化学性质	327
15.1.3	烷基苯磺酸盐的性质	327
15.2	脱氢法生产烷基苯过程分析	328
15.2.1	生产过程	328
15.2.2	工艺过程危险分析与控制	328
15.2.3	脱氢工序工艺流程	330
15.3	直链内烯烃烷基化制烷基苯过程分析	331
15.3.1	反应原理	331
15.3.2	过程工艺安全控制	334
15.4	烷基化工艺流程	335
15.4.1	苯干燥系统	336
15.4.2	反应系统	336
15.4.3	氢氟酸再生系统	336
15.4.4	氢氟酸提馏系统	336
15.4.5	产品分馏系统	336

15.5 脱氢法制烷基苯主要设备	338
15.5.1 加氢反应器	338
15.5.2 吸附室	338
15.5.3 脱氢反应器	339
15.5.4 静态混合器	339
15.6 石蜡裂解法生产烷基苯	340
15.6.1 工艺过程安全控制技术	340
15.6.2 烷基化工艺条件的确定	341
15.6.3 工艺流程	342
15.7 安全技术与工程	343
16 氯乙烯生产及聚合过程安全技术与工程	345
16.1 物质、物系危险分析	345
16.1.1 氯乙烯燃烧爆炸危险分析	345
16.1.2 氯乙烯毒性毒害危险	347
16.2 乙炔气相加成氯化氢生产氯乙烯过程	347
16.2.1 过程机理分析	347
16.2.2 控制条件分析	348
16.3 工艺安全控制技术	349
16.3.1 过程结构分析	349
16.3.2 工艺过程控制技术	349
16.4 乙烯氧氯化法合成氯乙烯	351
16.4.1 反应机理分析	351
16.4.2 控制条件分析	352
16.5 二氯乙烷裂解	354
16.6 氧氯化反应器	355
16.7 氯乙烯聚合	356
16.7.1 氯乙烯聚合方法	356
16.7.2 悬浮聚合工艺过程分析	357
16.8 聚合釜热平衡分析和热安全技术	358
16.9 聚合釜搅拌安全技术	362
16.10 聚合釜结构	363
16.11 聚氯乙烯防粘釜问题	364
参考文献	368

1

裂解乙烯与乙烯聚合过程 安全技术工程

1.1 乙烯的物理和化学性质

1.1.1 乙烯的物理性质

乙烯在常温、常压下为无色可燃性气体，它具有烃类特有的臭味，微溶于水。乙烯的物理性质见表 1-1。液体乙烯的物理性质见表 1-2。

表 1-1 乙烯的物理性质

性 质	数 值	性 质	数 值
相对分子质量	28.0536	临界压缩因子	0.2813
常压下沸点/℃	-103.71	气体燃烧热(25℃)/MJ·mol ⁻¹	1.411
蒸发潜热/kJ·mol ⁻¹	13.540	常压与 25℃下燃烧极限	
液体相对密度 d_4^{104}	0.566	空气中低限(摩尔分数)/%	2.7
三相点温度/℃	-169.19	空气中高限(摩尔分数)/%	36.0
三相点压力/kPa	0.11	常压下空气中自燃温度/℃	490
三相点熔化潜热/kJ·mol ⁻¹	3.350	气体比热容(25℃)/J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	42.84
临界温度/℃	9.2	生成热 ΔH_{298} /kJ·mol ⁻¹	52.32
临界压力/MPa	5.042	生成自由能 ΔF_{298} /kJ·mol ⁻¹	68.17
临界密度/g·mL ⁻¹	0.2142	熵 ΔS_{298} /kJ·mol ⁻¹	0.22

表 1-2 液体乙烯的物理性质

温度 /℃	蒸气压 /kPa	蒸发潜热 /kJ·kg ⁻¹	比热容 /kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	黏度 /mPa·s	密度 /g·cm ⁻³	表面张力 /mN·m ⁻¹
-169.15	—	—	—	0.73	—	—
-150	2.04	—	—	0.41	—	—
-125	24.0	515	2.52	0.25	—	—
-103.71	102.0	488	2.63	0.17	0.57	16.5
-100	151.0	484	2.64	0.16	0.56	15.8
-75	424.0	444	2.81	0.12	0.53	11.0
-50	1150.0	389	3.04	0.09	0.49	7.0
-25	2200.0	315	3.45	0.07	0.43	3.7
0	4110.0	191	4.19	0.07	0.34	1.1

1.1.2 乙烯的化学性质

由于乙烯分子中含有不饱和的双键结构,因此可以和亲电子型化学物质反应生成一系列有重要工业价值的一次衍生物。也可以自身聚合而生成高分子聚合物。由一次衍生物及其聚合物又可以进一步加工成种类繁多的二次衍生产品。

乙烯可以发生分解、加氢、水合、氧化、卤化、羰基化等一系列化学反应,也可以和无机氮及硫、铝、硼等其他无机物反应,还可与烃、醇、醛、酸等有机化合物反应,其中最具有价值的化学反应为聚合、氧化、烷基化、卤化、水合、齐聚和羰基化等。

(1) 聚合反应 乙烯的聚合物——聚乙烯,是乙烯耗量最大的石油化工产品。高纯度的乙烯,在特定的温度、压力和引发剂或催化剂存在的条件下,发生聚合反应生成聚乙烯。



该反应为一放热反应,可分为均相引发(自由基或阳离子)和非均相引发(固体催化剂)。从分子量的大小来看其产品类型,相对分子质量可从低于1000直到 5×10^6 ,甚至更高。

当采用不同的催化剂和聚合条件时,可得到具有不同特性的聚乙烯。

若采用高压游离基聚合反应,用过氧化物、氧或其他强氧化剂作为引发剂,压力为60~350MPa,温度在350℃左右,此时得到的是低密度聚乙烯(LDPE)。其密度为0.91~0.94g/cm³,并具有高度支链结构和低结晶度特性。

若采用0.1~20MPa的低中压范围,催化剂为载于无机载体上的过渡金属氧化物,或载于无机载体上的Ziegler型催化剂体系,聚合反应温度通常为50~300℃,此时得到的聚合物为高密度聚乙烯(HDPE)。其密度约为0.94~0.97g/cm³,并具有线性结构和高结晶度的特性。

若采用更低的压力范围(0.7~2.1MPa),温度低于100℃,并用新的催化剂体系,可得到线性低密度聚乙烯(LLDPE),它具有低密度的特性。

在低压法聚合反应中常加入一些其他烯烃,如丙烯、1-丁烯、1-己烯及1-辛烯等,以改善高密度产品的物理特性,也可加入其他一些单体,如丙烯酸乙酯、顺丁烯二酸酐、乙酸乙烯等,它们与乙烯共聚而生成具有不同物理性能的共聚体。

乙烯和丙烯在Ziegler催化剂体系中再加入适量的第三单体进行共聚,可生成一种高度抗氧化和耐热的弹性体。这种共聚物称为乙丙橡胶,可用于制造一些有特殊要求的制品。

(2) 氧化反应 乙烯经氧化反应可生成环氧乙烷、乙二醇、乙醛及乙酸乙烯