



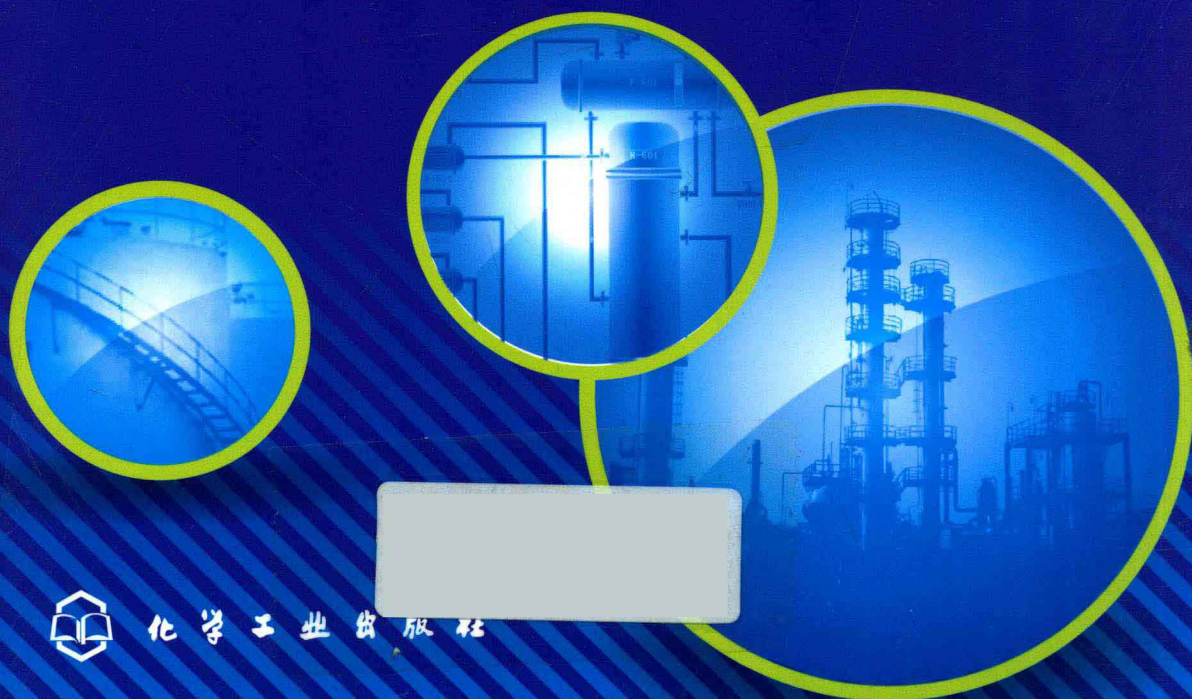
高职高专项目导向系列教材

有机化工生产技术

★ 刘小隼 主编

★ 齐向阳 主审

YOUJI HUAGONG
SHENGCHAN JISHU



化学工业出版社

高职高专项目导向系列教材

有机化工生产技术

刘小隼 主编

齐向阳 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

编 委 会

主 任 徐继春

副主任 李晓东

秘书长 郝万新

委 员 徐继春 李晓东 郝万新 齐向阳

高金文 武海滨 刘玉梅 赵连俊

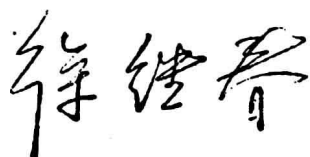
秘 书 李 想

工具，保证了教材的科学性。

目前，该系列校本教材经过校内应用已收到了满意的教学效果，并已应用到企业员工培训工作中，受到了企业工程技术人员的高度评价，希望能够正式出版。根据他们的建议及实际使用效果，学院组织任课教师、企业专家和出版社编辑，对教材内容和形式再次进行了论证、修改和完善，予以整体立项出版，既是对我院几年来教育教学改革成果的一次总结，也希望能够对兄弟院校的教学改革和行业企业的员工培训有所助益。

感谢长期以来关心和支持我院教育教学改革的各位专家与同仁，感谢全体教职员工的辛勤工作，感谢化学工业出版社的大力支持。欢迎大家对我们的教学改革和本次出版的系列教材提出宝贵意见，以便持续改进。

辽宁石化职业技术学院 院长



2012 年春于锦州

前言

本书针对高职教育特点，参照国家职业标准的相关要求，以培养学生的知识、能力和素质为目标，以生产操作技能训练为主线，以典型装置的模拟仿真实训、仿真工厂和校外实训基地为依托，紧密结合生产实际，采用项目导向、任务驱动的形式，利于“教、学、做”一体化模式的实施。

通过广泛调研，选择和确定目前石化企业中具有广泛性、典型性和先进性的环氧乙烷、甲醇、甲基叔丁基醚、乙烯和苯乙烯等有机化工产品生产作为教学情境。打破了过去课程内容结构，情境的顺序安排，符合学生的认知规律，按照能力训练递进的原则，做到训练内容和项目由简单到复杂。各情境结合生产装置和岗位设置的实际情况，从认识生产装置和工艺过程、进行岗位操作条件影响分析、完成生产岗位操作三方面出发设计工作任务，通过完成工作任务掌握生产方法、生产原理、生产设备及操作等知识，提高学生的技能水平和综合素质。为突出职业教育特点，加强了工程语言的应用。同时，主要学习情境附有知识拓展，以扩大知识覆盖面。

本书采用任务介绍—必备知识—任务实施—任务评价的体例格式安排教材结构。

本书学习情境一、学习情境二、学习情境三、学习情境四、学习情境六由辽宁石化职业技术学院刘小隼编写；学习情境五由辽宁石化职业技术学院雷振友编写，全书由刘小隼统稿，辽宁石化职业技术学院齐向阳担任主审。

本书在编写过程中，得到了北京东方仿真软件技术有限公司、锦州石化公司等工程技术人员的大力支持，在此表示感谢！

由于编者的水平有限，书中不当之处敬请读者批评指正。

编者

2012年2月

目 录

❖ 学习情境一 有机化工生产基本知识	1
任务一 有机化工生产过程组成	1
任务二 有机化工生产运行	3
任务三 有机化工生产评价	5
❖ 学习情境二 环氧乙烷生产	7
任务一 认识生产装置和工艺过程	7
任务二 反应岗位操作条件影响分析	11
任务三 氧化反应岗位操作	15
任务四 环氧乙烷精制岗位操作	19
❖ 学习情境三 甲醇生产	22
任务一 认识生产装置和工艺过程	22
任务二 识读合成岗位带控制点工艺流程	26
任务三 合成岗位操作条件影响分析	30
任务四 合成岗位开车操作	33
任务五 合成岗位停车和事故处理操作	35
任务六 甲醇分离与精制岗位操作	37
❖ 学习情境四 甲基叔丁基醚生产	41
任务一 认识生产装置和工艺过程	41
任务二 甲基叔丁基醚合成反应岗位操作	44
任务三 甲基叔丁基醚分离精制岗位操作	48
❖ 学习情境五 乙烯生产	55
任务一 认识裂解单元和工艺过程	55
任务二 操作条件影响分析	60
任务三 识读带控制点工艺流程	63
任务四 裂解反应单元开车操作	67
任务五 认识裂解气分离单元和工艺过程	70
任务六 裂解气分离与精制单元操作	75
❖ 学习情境六 苯乙烯生产	79
任务一 认识乙苯单元和工艺过程	79
任务二 乙苯反应岗位操作条件分析	84
任务三 乙苯分离与精制岗位操作	90
任务四 认识苯乙烯单元和工艺过程	98
任务五 苯乙烯反应岗位条件分析及操作	103
任务六 苯乙烯分离与精制岗位操作	111
参考文献	116

❖ 学习情境一

有机化工生产基本知识

任务一 有机化工生产过程组成

有机化工生产的目的是直接或间接利用煤、石油、天然气和生物质四大基础原料，经过一系列化学和物理的加工过程生产质量合格的有机产品。产品主要包括“三烯”、“三苯”、乙炔、萘、醇、酚、醚、醛、酮、酸、酯以及其他衍生物，这些产品可以作为后续有机化工、高分子化工和精细化工生产过程的原料，某些产品也可以在生产生活中直接使用。

煤的加工有气化、液化和焦化三种，煤及其产物可以作为化工原料。石油按照加工先后顺序分为一次加工过程和二次加工过程。一次加工主要是常减压蒸馏过程，二次加工指催化裂化、催化重整、焦化、加氢精制和裂化等过程，通过石油加工可以获得炼厂气和石油馏分油，可以作为化工原料使用。天然气的加工有蒸汽转化、部分氧化、裂解等过程。农业、林业、牧业、副业、渔业等的产品及副产物等生物质可以通过化学和生物化学方法生产有机产品。

一、有机化工生产的特点

1. 原料来源丰富、产品种类多

有机化工的原料非常丰富，除了煤、石油、天然气和生物质四种自然资源以外，化学加工得到的产品也可以作为原料使用。资源和环境意识的提高，一些过去被认为是废物的物质备受重视，成为再生资源使用，以低价原料为基础的多种生产技术开发都在进行中。随着技术进步，无论哪种原料都应该尽可能地充分使用，提高利用率，使有机化工不断向深度、宽度和高附加值方向发展。同时，有机化工产品种类繁多，用途非常广泛，为高分子化工、精细化工等下游生产过程提供充足的原料。

2. 生产方法多样

丰富的原料资源和产品种类繁多决定了生产方法的多样性，相同的原料可以通过不同的方法生产不同的有机产品；同一种产品也可以通过不同的原料和不同的生产法获得。例如，醋酸可以通过粮食发酵获得，也可以通过甲醇羰基化生产，还可以乙醛氧化制醋酸，方法多种，选择哪一种生产方法，需要进行综合的技术经济评价。

3. 装置大型化、综合化

随着生产技术、设备材质和制造技术等方面的进步，企业为了提高竞争力，生产装置逐渐朝大型化趋势发展。采用一套在同行业中生产量最大或较大的生产装置加工生产产品，但人员不需要增加，工程费用增加比例不大，单位容积的产出率提高，可以使单位产品所占的人力和消耗的原材料更节省，有利于资源和能量的充分利用，减少废物排放，有效降低单位产品的投资和生产成本，从而获取较好的经济效益。

4. 技术密集

现代有机化工生产是集化工、自动化、机械、计算机和材料等多学科于一体的复杂生产过程,需要各方面的技术支持和配合才能高效地完成原料到产品的转化。近年来,各种新技术、新设备和新工艺不断发展、更新并运用于生产中,节省人力和资源,提高了生产效率,同时对操作和管理人员的素质要求也越来越高,必须掌握先进技术以适应现代生产的需要。

5. 重视能量的综合利用

有机化工生产伴随着能量的传递和转换,也是能耗大户,能量消耗已经成为衡量一套装置和一个生产企业经济效益的重要指标。淘汰高能耗的工艺,合理用能、节能,提高能源管理水平对现代企业尤为重要,企业大型化、综合化将有利于能量合理的综合利用。

6. 加强安全和环境保护意识

有机化工生产的介质往往易燃、易爆、有毒和具有腐蚀性,生产条件也是高温、高压和低温、低压,生产中不可避免地产生废气、废液和废渣,因此重视安全和环境问题是现代有机化工的重要问题和社会责任。改进老产品的生产技术,开发环境友好的生产工艺,以实现节能降耗和减少“三废”为目的,大力发展绿色化工是有机化工的趋势。

二、有机化工生产的过程组成

将原料转化为产品所需要的一系列化学和物理的加工过程按照一定的顺序有机地组合起来构成有机化工的生产过程。具体生产过程的组织主要取决于原料路线、加工方法和产品的质量要求。不同的产品,生产过程不同;即使同一种化工产品,由于原料路线和加工方法的差异,生产过程也会不同。但是有机化工生产过程一般都是由原料预处理、化学反应、产品的分离与精制三部分构成。

1. 原料预处理

(1) 原料预处理的目的是原料预处理是化工生产过程的重要组成部分,特定生产过程对原料有具体的要求,符合规格的原料才能进行反应,以利于产品的生成。原料预处理的目的在于使原料达到反应所需要的相态、温度、纯度和组成配比。

(2) 原料预处理的方法根据工艺对原料的要求进行处理,其中有原料的混合、预热、预冷和净化等过程,其中净化要依据杂质的性质特点合理选择处理方法,可以采用物理和化学方法进行。

2. 化学反应

(1) 化学反应的目的化学反应是有机化工生产的核心部分,需要在特定的反应器中控制适宜的反应条件实现原料向产品的转化。有机化工的反应过程复杂,除了主反应之外还同时伴随较多的副反应发生,因此,反应效果的好坏直接影响原料的转化率、产品的收率,同时对后续分离系统也会产生影响。

(2) 化学反应的分类有机化工生产过程的反应有多种分类方式。按照反应类型可以分为氧化、氯化、加氢、脱氢、羰基化、烷基化等;按照有无催化剂可以分为非催化反应和催化反应;按照反应相态可以分为均相反应和非均相反应;按照反应的热效应分为吸热反应和放热反应;按照操作方式可以分为间歇式操作和连续式操作。

(3) 反应设备反应设备种类很多,不同的有机化工生产过程根据工艺要求设计可选用不同类型的反应器。一般有机化工生产过程常用的反应器类型有反应炉、鼓泡式反应器、管式反应器、釜式反应器、固定床反应器和流化床反应器等。由于反应的热效应不同、反应器结构的差异,反应器的供热和移热控温的方法也不尽相同。

3. 产品的分离与精制

(1) 分离与精制的目的 从反应器出来的产物一般含有产品、未转化的原料和副产物，往往是复杂的混合物，必须通过分离与精制才能获得合格的产品，并回收副产物，保证为反应的原料循环使用，提高原料利用率。

(2) 分离与精制的方法 产物混合物可能含有气体、液体和固体物质。从混合物中分离气态轻组分可以采用气液分离、闪蒸、冷冻等方式。液体混合物的分离则要依据组分的性质和产品质量要求，采取不同的分离方法。若组分沸点相差较大，可以采用精馏分离；若组分的沸点相差较小，但加入某种物质后挥发度明显增大，可以采用萃取精馏分离；若组分熔点相差较大，可以采用结晶分离；若组分在溶剂中的溶解度不同，可以采用吸收或萃取等方法分离。固体产物的分离可以采用过滤的方法分离，如果固体物质是产品一般还需要经过干燥处理。

实际生产中往往会根据需要将装置分成若干岗位，相同装置的岗位设置不尽相同，但基本依据生产过程的三个组成部分进行划分。

三、有机化工生产的工艺流程

工艺流程就是将有机化工生产过程用一定的方式表达出来，以简明地反映化工产品生产过程中的主要加工步骤，明确各单元设备、物料走向及能量供给情况。一般原则流程主要以两种图形表达，如果以方框表达各单元，则称为流程框图；如果以设备外形或简示图形表达的流程图则称为工艺流程图。目前要完成生产装置的操作控制，还必须使用带控制点的工艺流程，表明各工艺操作条件、测量及控制仪表、自动控制方法等。

任务二 有机化工生产运行

一、生产的组织机构和工作方式

每一套有机化工生产装置都有严格的组织机构，各级各类人员各负其责，团结协作，确保安全顺利地完成任务。从生产技术角度而言，一般人员构成包括生产车间主任、技术主任、设备主任、工艺员、设备员和操作人员。有机化工生产多为连续性生产，装置操作人员施行倒班制，不同的企业倒班方式不尽相同，将操作人员分为不同的班组，实行班组间生产交接班制度。每个班组设有班长和各岗位的操作人员，某些企业还设有班组运转工程师。倒班方式不尽相同，有“六班四倒”、“五班三倒”、“四班三倒”和“两班倒”等，例如“五班三倒”是将操作人员分为五个班组，五个班组按固定时间接续参加生产操作及轮换休息。

二、有机化工装置的运行

对于一套新建成的生产装置而言，要想顺利生产出合格的产品，需要经历一个复杂的过程，包括化工装置试车、正常生产、正常停工。

1. 化工装置试车

化工装置试车分为四个阶段，即试车前的生产准备阶段、预试车阶段、化工投料试车阶段、生产考核阶段。从预试车开始，每个阶段必须符合规定的条件、程序 and 标准要求，方可进入下一个阶段，做到安全稳妥，力求一次成功。

(1) 试车准备 试车准备工作包括：组织准备，成立组织机构，建立各项管理制度；人员准备，编制具体定员方案和人员配备计划，操作员培训考核合格；技术准备，主要任务是编制各种试车方案、生产技术资料及管理制度，使生产人员掌握各装置的生产操作、设备维

护和异常情况处理等技术；安全准备，确定安全预防的主要内容、安全措施并完成安全培训；物资准备，与相关部门沟通、各种物资稳定供应到岗；外部条件准备，与相关部门签订协议、办理有关的审批手续等；产品储运准备，储存设施与生产装置完整衔接，确保产品输送和储存的安全、通畅。

(2) 预试车 预试车的主要任务是在工程安装完成以后，化工投料试车之前，对化工装置进行管道系统和设备内部处理、电气和仪表调试、单机试车和联动试车，为化工投料试车做好准备。

预试车过程中，应根据工艺技术、设备设施、公用及辅助设施等情况和装置的规模、复杂程度，主要控制以下环节：管道系统压力试验；管道系统泄漏性试验；水冲洗；蒸汽吹扫；化学清洗；空气吹扫；循环水系统预膜；系统置换；一般电动机试车；汽轮机、泵试车；往复式压缩机试车；烘炉；煮炉；塔、器内件的装填；催化剂、吸附剂、分子筛等的充填；热交换器的再检查；仪表系统的调试；电气系统的调试；工程中间交接；联动试车。

单机试车的主要任务：对现场安装的驱动装置空负荷运转或单台机器、机组以水、空气等为介质进行负荷试车。通用机泵、搅拌机械、驱动装置、大机组及与其相关的电气、仪表、计算机等的检测、控制、联锁、报警系统等，安装结束都要进行单机试车，以检验其除受工艺介质影响外的力学性能和制造、安装质量。

当单项工程或部分装置建成，管道系统和设备的内部处理、电气和仪表调试及单机试车合格后，由单机试车转入联动试车阶段，生产单位和施工单位应进行工程中间交接。工程中间交接一般按单项或系统工程进行，与生产交叉的技术改造项目，也可办理单项以下工程的中间交接。工程中间交接后，施工单位应继续对工程负责，直至竣工验收。

联动试车的主要任务：以水、空气为介质或与生产物料相类似的其他介质代替生产物料，对化工装置进行带负荷模拟试运行，机器、设备、管道、电气、自动控制系统等全部投用，整个系统联合运行，以检验其除受工艺介质影响外的全部性能和制造、安装质量，验证系统的安全性和完整性等，并对参与试车的人员进行演练。

联动试车的重点是掌握开、停车及模拟调整各项工艺条件，检查缺陷，一般应从单系统开始，然后扩大到几个系统或全部装置的联运。

(3) 化工投料试车 化工投料试车的主要任务：用设计文件规定的工艺介质打通全部装置的生产流程，进行装置各部分之间首尾衔接的运行，以检验其除经济指标外的全部性能，并生产出合格产品。

化工装置原始启动的传统习惯是按照工艺流程由前到后顺序进行，主要是由于后面工序的物料必须由前面工序提供。随着装置大型化及生产实践，人们逐渐认识到了“倒开车”方案重要技术的经济意义，逐渐得到了企业肯定并被普遍采用。“倒开车”是指在主装置或主要工序投料之前，用外供物料先期把下游装置或后工序的流程打通，待主装置或主要工序投料时即可连续生产。通过“倒开车”，充分暴露下游装置或后工序在工艺、设备和操作等方面的问题，及时加以整改，以保证主装置投料后顺利打通全流程，做到化工投料试车一次成功，缩短试车时间，降低试车成本。

有机化工装置试车进行一段时间后，因装置检修、预见性的公用工程供应异常或前后工序故障等所进行的有计划的主动停车，称为常规停车。若在试运行过程中，突然出现不可预见的设备故障、人员操作失误或工艺操作条件恶化等情况，无法维持装置正常运行造成非计划性被动停车，称为紧急停车。紧急停车分为局部紧急停车、全面紧急停车。局部紧急停车

是指生产过程中,某个(或部分)设备或某个(或部分)生产单元的紧急停车,全面紧急停车是指生产过程中,整套生产装置系统的紧急停车。

化工投料试车结束后,化工装置进入提高生产负荷和产品质量、考验长周期安全稳定运行性能的阶段。生产单位应逐步加大系统负荷、提高装置产能、降低原料消耗、优化工艺操作指标,对各类安全设施进行长周期运行考验,发现和整改存在的问题,以实现装置安全平稳运行、产品优质高产、工艺指标最佳、操作调节定量、现场环境舒适、经济效益最大的目标。

(4) 生产考核 生产考核的主要任务:对化工装置的生产能力、安全性能、工艺指标、环保指标、产品质量、设备性能、自控水平、消耗定额等是否达到设计要求进行全面考核,包括对配套的公用工程和辅助设施的能力进行全面鉴定,装置考核的时间一般情况下为72h。

2. 正常生产

装置投产成功之后,进入正常生产阶段,主要任务是在确保安全生产的基础上,正确使用和维护设备、仪表,控制和调节各相关参数在生产要求的范围之内,稳定连续地生产出合格产品,并尽量做到能耗最低。

3. 正常停工

由于技术改造、设备检修、催化剂再生等原因,生产装置连续运行一定时间之后,需要按计划、指令安排停工,称为装置正常停工。正常停工是一项综合性的工作,过程时间长,涉及专业和部门多,按停工方案统一指挥,确保安全停工,实现“停好、改好、修好”的目标。

任务三 有机化工生产评价

一、生产能力

生产能力是评价有机化工生产效果的主要指标之一。生产能力是指一台设备、一套装置或一个工厂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,其单位为“kg/h”、“t/d”、“kt/年”、“万吨/年”等。例如,百万吨乙烯装置即该装置产品乙烯的生产能力为100万吨/年。

生产能力又可以分为设计能力和实际生产能力。设计能力是某一设备或装置在最佳条件下可以达到的最大生产能力,但是同类的设备或装置,由于技术水平的差异,设计能力会不同。实际生产中由于管理、技术、人员素质等各种因素影响,生产能力往往达不到设计值。

二、转化率、选择性和收率

对于有机化工生产过程而言,化学加工即化学反应是核心,反应进行的程度、反应向目的产品方向进行的趋势以及最终产品的收率是过程效率的关键评价指标。

(1) 转化率 转化率是表示进入系统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量越多,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100%。

$$\text{转化率} = \frac{\text{参加反应的反应物量}}{\text{进入系统的反应物量}} \times 100\%$$

工业生产中有单程转化率和总转化率之分。单程转化率是以反应器为研究系统,总转化

率以生产过程为研究系统，适合于有循环的过程。对同一个工艺过程而言，总转化率高于单程转化率。

(2) 选择性 对于复杂的有机反应，转化掉的原料会同时生成产品和副产物，因此转化率并不能很好地衡量产品生成的趋势，需要用选择性来衡量。选择性表示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。选择性越好，说明参加反应的原料生成的目的产物越多，原料利用更充分合理。

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

(3) 收率 收率是从产物的角度衡量反应过程的效率，它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。对于稳定连续的生产过程，为了简便，可以采用质量收率来衡量过程进行的好坏。

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

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

$$\text{质量收率} = \frac{\text{生成的产品质量}}{\text{原料质量}} \times 100\%$$

一个反应过程效果的好坏不能单用转化率、选择性和收率这三个指标之一衡量。原料的转化率高，只能说明反应掉的原料量多，如果此时选择性差，则大量的原料转化生成副产物，消耗了原料，产品收率并不高，实际反应效果差，因此，在一个反应过程中上述三个指标要综合考虑。

三、消耗定额

消耗定额是指生产单位产品所消耗的各种物质和能量，即每生产 1t 100% 的产品所需要的原料数量、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在适宜范围，才能达到高产低耗，即低消耗定额的目的。

学习情境二

环氧乙烷生产

环氧乙烷，简称 EO，在一定条件下可以与水、醇、氨的化合物和氢卤酸等发生反应，生成大量的有机产品，因此是重要的有机合成原料。它主要用于制造乙二醇（EDC），还可以生产乙醇胺类产品，如一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺。乙二醇醚类，可以作溶剂、喷汽式发动机燃料添加剂、表面活性剂、多元醇、聚酯纤维和薄膜、合成洗涤剂、非离子表面活性剂、增塑剂和润滑剂、消毒剂、熏蒸剂、火箭推进剂、石油抗乳化剂、洗涤剂等，具有广泛的应用价值。因此，环氧乙烷的生产具有十分重要的意义。部分企业环氧乙烷产品的生产能力见表 2-1。

表 2-1 部分企业环氧乙烷产品的生产能力

生产企业	生产能力/(万吨/年)
中石化上海石油化工公司	13.6
中石化扬子石化公司	10
中石油辽阳石化分公司	6.2
中石油吉林石化分公司	6
中石油抚顺石化分公司	3

任务一 认识生产装置和工艺过程

【任务介绍】

某企业环氧乙烷生产装置设计生产能力为年产 5 万吨/年。采用高纯度乙烯和氧气按一定比例，在甲烷作稳定剂及银催化剂作用下，气相反应生成环氧乙烷，环氧乙烷在吸收塔用水吸收后与其他气体分离，含环氧乙烷的富吸收液经过解吸分离出产品。解吸出的环氧乙烷水溶液脱除轻组分，然后将含较低浓度产品的水溶液送到产品精制塔，塔顶得高纯度环氧乙烷产品。目前企业招收一批新员工，经过企业三级安全教育之后的新员工即将参加生产工艺培训，培训合格后将成为环氧乙烷生产装置的操作工人，他们的首要任务是了解装置的生产方法和原理，熟悉和掌握生产工艺流程的组织。

【必备知识】

环氧乙烷的生产方法如下。

1. 氯醇法

1859 年，法国化学家 Wurtz 首先以氯乙醇与氢氧化钾作用生成了环氧乙烷，该法经过

不断的改进,发展成为早期用于工业生产的氯醇法技术。1914年工业上已开始以Wurtz的氯醇法生产环氧乙烷。1925年UCC公司以氯醇法建成了世界上第一个商业生产环氧乙烷工厂。

氯醇法的生产原理是首先由氯气和水进行反应生成次氯酸,乙烯经次氯化生成氯乙醇,然后氯乙醇与氢氧化钙发生皂化生成环氧乙烷粗品,再经分馏、精制得环氧乙烷产品。

氯醇法的特点是使用时间比较早,乙烯的利用率较高。但是,由于其生产过程中存在消耗大量的氯气、设备腐蚀现象严重、生产成本低、污染大、危险性大、产品纯度低等不利因素。

2. 乙烯直接氧化法

工业上采用乙烯直接氧化生产环氧乙烷的工艺,由于所采用的氧化剂不同而分为两种:一种是空气氧化法,另一种是氧气氧化法。目前,Shell、SD及UCC公司为直接氧化法生产技术的主要拥有者,其中UCC公司是全球最大的环氧乙烷生产商。

1931年法国催化剂公司的Lefort发现:乙烯和氧在适当载体的银催化剂上作用可生成环氧乙烷,并取得了空气直接氧化制取环氧乙烷的专利。与此同时,美国UCC公司亦积极研究乙烯直接氧化法制备环氧乙烷的技术,并于1937年建成第一个空气直接氧化法生产环氧乙烷的工厂。

以氧气直接氧化法生产环氧乙烷的技术是由Shell公司首次于1958年实现工业化的。该法技术先进,适宜大规模生产,生产成本低,产品纯度可达99.99%,而且生产设备体积小,放空量少,氧气直接氧化法排出的废气量只相当空气氧化法的2%,相应的乙烯损失也少。氧气直接氧化法的流程比空气氧化法较短,设备少,建厂投资可减少15%~30%,用纯氧作氧化剂可提高进料的浓度和选择性,乙烯单耗低、催化剂生产能力大、投资省、能耗低,其生产成本大约为空气氧化法的90%。同时,氧气氧化法比空气氧化法的反应温度低,有利于延长催化剂的使用寿命。因此,近年来新建的大型装置均采用氧气氧化法。空气氧化法的安全性较好,只有生产规模小时才采用空气氧化法。



【任务实施】

一、认识生产装置

实施方法:播放影像资料,了解生产装置基本组成。

乙烯氧气法氧化生产环氧乙烷的工艺流程一般由乙烯氧化单元、二氧化碳脱除单元、环氧乙烷吸收单元和环氧乙烷精制单元四部分构成。为了确保生产安全顺利进行,提高生产效率和产品质量,工艺中除了原料乙烯和氧气外,还需要加入抑制剂二氯乙烷、稳定剂甲烷、吸收剂碳酸钾和水。

环氧乙烷生产装置的流程基本过程如图2-1所示。

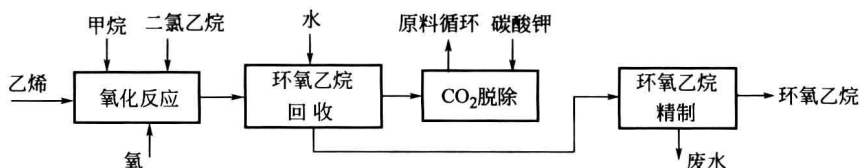


图 2-1 环氧乙烷生产流程图

二、识读工艺流程图

原料乙烯经加压后分别与稀释剂甲烷、循环气汇合进入原料混合器1中,与氧气迅速而

均匀混合达到安全组成，再加入微量抑制剂二氯乙烷。原料混合气与反应后的气体换热，预热到一定温度，进入装有银催化剂的列管式固定床反应器 2。反应器操作压力 2.02MPa，反应温度 498~548K，空间速率（简称空速）为 4300h^{-1} 左右。乙烯单程转化率 12%，对环氧乙烷的选择性为 79.6%。反应器采用加压热水沸腾移热，并副产高压蒸汽。反应后气体可产生中压蒸汽并预热原料混合气，而自身冷却到 360K 左右，进入环氧乙烷吸收塔 4。该塔顶部用来自环氧乙烷解吸塔 7 的循环水喷淋，吸收反应生成的环氧乙烷。未被吸收的气体中含有许多未反应的乙烯，其大部分作为循环气经循环机升压后返回反应器循环使用。为控制原料气中氩气和烃类杂质在系统中积累，可在循环机升压前间断排放一部分送去焚烧。为保持反应系统中二氧化碳的含量 $<9\%$ ，需把部分气体送二氧化碳脱除系统处理，脱除 CO_2 后再返回循环系统。

从环氧乙烷吸收塔底部排出的环氧乙烷水溶液进入环氧乙烷解吸塔 7，目的是将产物环氧乙烷通过汽提从水溶液中解吸出来。解吸出来的环氧乙烷、水蒸气及轻组分进入该塔冷凝器，大部分水及重组分冷凝后返回环氧乙烷解吸塔，未冷凝气体与乙二醇原料解吸塔顶蒸气及环氧乙烷精馏塔顶馏出液汇合后，进入环氧乙烷再吸收塔 8。环氧乙烷解吸塔釜液可作为环氧乙烷吸收塔 4 的吸收剂。在环氧乙烷再吸收塔中，用冷的工艺水作为吸收剂，对解吸后的环氧乙烷进行再吸收，二氧化碳与其他不凝气体从塔顶排空，釜液含环氧乙烷的体积分数约 8.8%，进入乙二醇原料解吸塔。在乙二醇原料解吸塔中，用蒸汽加热进一步汽提，除去水溶液中的二氧化碳和氮气，釜液即可作为生产乙二醇的原料或再精制为高纯度的环氧乙烷产品。在环氧乙烷解吸塔中，由于少量乙二醇的生成，具有起泡趋势，易引起液泛，生产中要加入少量消泡剂。

环氧乙烷精制塔 10 以直接蒸汽加热，上部脱甲醛，中部脱乙醛，下部脱水。靠塔顶侧线采出质量分数 $>99.99\%$ 的高纯度环氧乙烷产品，中部侧线采出含少量乙醛的环氧乙烷并返回乙二醇原料解吸塔，塔釜液返回精制塔中部，塔顶馏出含有甲醛的环氧乙烷，返回乙二醇原料解吸塔以回收环氧乙烷。

乙烯直接氧化生产环氧乙烷的工艺流程示意如图 2-2 所示。

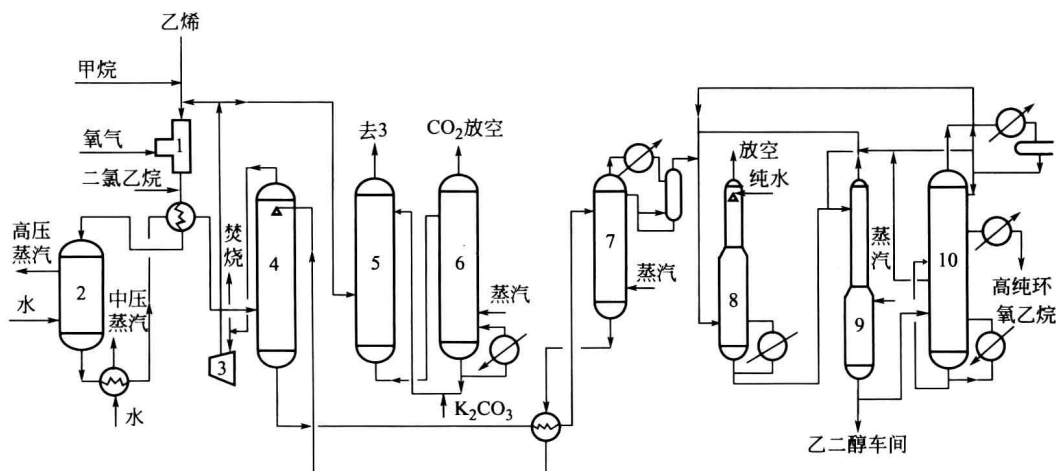


图 2-2 乙烯直接氧化生产环氧乙烷工艺流程示意

- 1—原料混合器；2—列管式固定床反应器；3—循环压缩机；4—环氧乙烷吸收塔；
5—二氧化碳吸收塔；6—碳酸钾再生塔；7—环氧乙烷解吸塔；8—环氧乙烷再吸收塔；
9—乙二醇原料解吸塔；10—环氧乙烷精制塔

三、画图测试

利用流程考核软件进行画图测试。

【任务评价】

学习目标	评价内容	评价结果				
		优	良	中	及格	不及格
掌握生产装置基本组成	原料					
	装置基本组成及各部分任务					
	生产方法					
能识读乙烯氧化制环氧乙烷工艺流程图	识读氧化反应部分流程					
	识读二氧化碳分离部分流程					
	识读环氧乙烷回收部分流程					
	识读产品精制部分流程					
能利用考核软件画出正确流程图	流程考核软件的使用					
	绘图					

【知识拓展】

环氧乙烷产品的主要危险性

环氧乙烷沸点 10.5℃，常压下具有乙醚的气味，高浓度时有刺激臭味，环氧乙烷对眼睛、皮肤和黏膜有严重刺激，它能引起皮肤过敏，吸入环氧乙烷能对中枢神经系统等产生影响（如恶心、持续性呕吐、头痛、肌肉衰弱、麻痹）。环氧乙烷易溶于水，其水溶液对皮肤有严重刺激。工作人员为了避免与环氧乙烷气体和其溶液接触，受污染的皮鞋应扔掉，受污染的衣服应洗涤晾干后再用。水溶液中环氧乙烷严重刺激眼睛，在处理产品液体或溶液时，应戴防护面罩和护目镜。若溅入眼中，应立即用水冲洗 10min，并送医院观察。如果吸入产品蒸气，应将受害者移至新鲜空气安全处，假如停止呼吸则实施人工呼吸，立即送医院观察。若误食环氧乙烷，不得催吐，适当饮水（0.25L）立即送医院。

环氧乙烷爆炸极限为 3.6%～80%，加热到 560℃即使缺乏空气也将爆炸性分解，在有酸、碱或卤化物、铁、铝等金属氧化物存在下，液体环氧乙烷在环境温度下极易爆聚。环氧乙烷热聚开始于 100℃，一旦开始铁将成为加速剂，温度失控，聚合被自动加速产生爆炸性分解，慢性聚合同样可能发生，产生固体聚合物，其加热较稳定。

环氧乙烷泄漏时，不懂生产的人员应首先撤离现场，用大量水稀释，这样可提高闪点，减少燃烧的可能性。注意由于水温可能高于 EO 的温度，水量不够则可加速 EO 蒸发量。由于环氧乙烷的水溶液同样可产生易燃易爆蒸气，必须用大量水冲洗。用 24 倍于 EO 量以上的水稀释，在环境温度下低于 1%的水溶液产生的蒸气在空气中是不燃的。要防止泄漏液体进入地沟留下的潜在危险，如果大量泄漏要通知有关部门，特别是消防部门。

环氧乙烷密度为 0.8711g/cm^3 ，其蒸气重于空气，可远距离传播火源并点燃。如果出现火情，较好的灭火办法是切断气源，干粉是最好的灭火剂，储槽着火时，设法不让 EO 设备过热，最好任火烧尽，假如不可能做到，则最好采用醇阻泡沫灭火剂。非容器内的 EO 着火，可采用大量水灭火，既可大量稀释，又可对邻近设备降温保护。非常情况下，邻近储罐、封闭区域内至少采用 100 倍的水稀释。

任务二 反应岗位操作条件影响分析



【任务介绍】

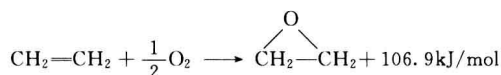
温度、压力和原料的配比等操作条件控制得当，可以减少副反应，提高产品收率，直接影响生产的效率和效益。了解操作条件的确定依据以及条件变化对生产的影响才能在实际生产中按照生产要求进行操作条件的监控和调节控制，确保生产安全顺利的进行。



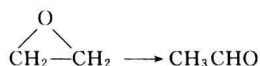
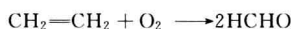
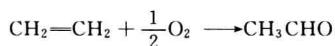
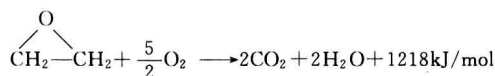
【必备知识】

一、生产原理

主反应：



副反应：



与主反应进行热效应的比较可以看出，生成 CO_2 和 H_2O 的主要副反应的反应热是主反应的十几倍。因此，生产中必须严格控制反应的工艺条件，以防止副反应加剧；否则，势必引起操作条件恶化，最终造成恶性循环，甚至发生催化剂床层“飞温”现象，即由于催化剂床层大量积聚热量造成催化剂床层温度突然飞速上升的现象，从而使正常生产遭到破坏。

二、催化剂

为使乙烯氧化反应尽可能向生成目的产物环氧乙烷的方向进行，必须选择合适的催化剂，目前工业上乙烯直接氧化生成环氧乙烷的最佳催化剂均采用银催化剂。工业上使用的银催化剂由活性组分银、载体和助催化剂组成。

载体的主要功能是提高活性组分银的分散度，防止银的微小晶粒在高温下烧结。载体比表面积大，有利于银晶粒的分散，催化剂初始活性高，但比表面积大的催化剂孔径较小，反应产物环氧乙烷难以从小孔中扩散出来，脱离表面的速率慢，从而造成环氧乙烷深度氧化，