



普通高等教育“十二五”规划教材

石油天然气化工工艺

黄风林 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

2529356

TE65
16

普通高等教育“十二五”规划教材

石油天然气化工工艺

黄风林 主编



SEU 2529356

中国石化出版社

3250828

内 容 提 要

本书以石油、天然气、煤、生物质等碳氢化合物原料中碳、氢元素的变化为主线,以氧、氮、硫等元素的引入为支线,以化学反应为核心,系统介绍了有机化工的发展、石油天然气化工原料及产品,重点叙述了烃类水蒸气裂解、芳烃及其衍生物、合成气、烯烃系列产品、碳—化工等过程的生产方法、生产原理、工艺条件、催化剂和反应器特点、技术经济指标和能量有效利用等内容。以不同反应的热力学、动力学规律分析为切入点,探讨工艺条件、催化剂、反应器的选择对反应和原子经济性的影响。通过石油、煤、天然气、生物质组成和性质及与有机化工产品关联分析,拓展了传统意义上以石油为原料的有机化工的原料、产品领域;将绿色化工的应用和发展、GTL、MTO、煤制油、生物质等引入,反映了可持续发展、循环经济等理念对化学工业发展的影响。

本书为高等学校化工、能源类相关专业的教材,也可供从事化学工程与工艺的教学人员以及相关专业的生产、管理等工程技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

石油天然气化工工艺 / 黄风林主编.
—北京:中国石化出版社,2011.9
ISBN 978-7-5114-1155-6

I. ①石… II. ①黄… III. ①石油化工-工艺学②天然气化工-工艺学
IV. ①TE65②TE64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 170444 号



未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 26.5 印张 666 千字

2011 年 9 月第 1 版 2011 年 9 月第 1 次印刷

定价:60.00 元

前 言

随着世界经济的快速发展,传统的石油资源供求矛盾不断尖锐,石油的安全供应和有效利用已成为各个国家的政治、战略问题。如何在有效利用现有石油资源的基础上,拓展煤、天然气、生物质等资源在燃料、乙烯、芳烃等有机化工生产中的份额,倡导原子经济和绿色化工已成为当今化工发展的方向。

为适应国内外能源结构的变化趋势、有机化工原料的供应变化和化学工程与工艺类人才培养目标的调整对本科教学的需求,本书以碳氢化合物原料中碳、氢元素的变化为主线,氧、氮、硫等元素的引入为支线,以引入不同化学性质载体官能团——双键、芳环、羟基、羰基、酯基、胺基等的裂解、芳构化、氧化、加氢、脱氢、烷基化等化学反应为核心,介绍了有机化工原料生物质、煤、石油、天然气的发展进程;阐述了烯烃、芳烃、一氧化碳、氢气等初级原料的生产方法、生产原理、工艺条件、催化剂和反应器特点、技术经济指标和能量有效利用等;结合不同反应的热力学、动力学规律,分析、探讨原料性质及相态、工艺条件、催化剂、反应器类型对生产的影响。以元素、官能团、化学反应、反应器为立足点对有机化工产品进行关联分析,介绍了一氧化碳、氢气、甲醇等在有机化工原料中的重要地位,对有机化工的原料、产品进行了重新的认识。通过介绍 GTL、MTO、煤制油等碳一化工近年来的发展方向,使读者认识到了可持续发展、循环经济在化工发展中的重要作用。

本书由西安石油大学黄风林主编。第四章由唐璇编写,其余各章由黄风林编写,在本书的编写过程中,屈雪利、郭亚冰等做了大量的工作。

鉴于编者经验与水平有限,书中难免有不妥之处,希望使用本书的师生和读者多加批评指正。

编 者

目 录

1 绪论	(1)
1.1 化学工艺学的研究范畴	(1)
1.2 化学工业的发展和地位	(2)
1.3 有机化学工业的发展	(4)
1.4 现代化学工业的特点和发展方向	(6)
1.4.1 现代化学工业的特点	(6)
1.4.2 化学工业发展的方向	(6)
1.5 本教材的主要内容和特点	(6)
2 有机化工原料及产品	(7)
2.1 概述	(7)
2.2 煤炭	(7)
2.2.1 煤炭的种类和特征	(8)
2.2.2 煤的元素组成和分子结构	(9)
2.2.3 煤炭的预处理	(10)
2.2.4 煤炭的利用	(11)
2.2.5 煤的化工利用	(12)
2.2.6 煤化工利用工艺技术比较	(20)
2.2.7 煤利用发展趋势	(21)
2.3 石油	(22)
2.3.1 石油的性质及组成	(22)
2.3.2 原油及其馏分的加工利用	(24)
2.4 天然气	(30)
2.4.1 天然气的组成及性质	(31)
2.4.2 天然气的化工利用	(32)
2.5 生物质	(33)
2.5.1 植物淀粉的化工利用	(34)
2.5.2 植物纤维的化工利用	(34)
2.5.3 油脂的化工利用	(36)
2.6 湖海资源	(36)
2.7 有机化工产品	(36)
2.7.1 碳一系产品	(36)
2.7.2 烯炔系产品	(36)

2.7.3	碳四和碳五系产品	(37)
2.7.4	芳烃系产品	(37)
2.7.5	生物质产物系产品	(37)
3	烃类裂解反应过程	(44)
3.1	概述	(44)
3.2	裂解过程化学反应	(45)
3.2.1	烃类热裂解反应	(46)
3.2.2	裂解反应的热力学和动力学	(52)
3.3	裂解原料及产品	(59)
3.3.1	裂解原料评价指标	(59)
3.3.2	裂解原料来源	(62)
3.3.3	裂解产品	(66)
3.4	裂解产品分布和结清焦周期预测	(67)
3.4.1	产品分布预测	(67)
3.4.2	结清焦周期	(68)
3.5	烃类裂解工艺	(72)
3.5.1	裂解工艺发展	(72)
3.5.2	裂解过程工艺参数	(78)
3.6	裂解反应效果度量	(83)
3.6.1	选择性	(83)
3.6.2	裂解深度	(84)
3.7	管式裂解炉工艺过程	(89)
3.7.1	工艺概述	(89)
3.7.2	工艺设备	(93)
3.7.3	操作参数	(100)
3.7.4	裂解工艺的技术经济	(102)
3.7.5	烯烃生产技术展望	(103)
3.8	裂解产品分离	(106)
3.8.1	裂解气的预分馏	(106)
3.8.2	裂解气的净化	(110)
3.9	裂解气的深冷分离	(128)
3.9.1	裂解气的压缩	(131)
3.9.2	制冷系统	(132)
3.9.3	分离	(136)
4	芳烃来源及转化	(147)
4.1	概述	(147)
4.1.1	芳烃的来源及生产	(147)
4.1.2	芳烃馏分的分离	(153)

4.1.3	芳烃的转化	(155)
4.2	芳烃转化过程	(156)
4.2.1	芳烃的脱烷基	(156)
4.2.2	芳烃的烷基化	(161)
4.2.3	芳烃歧化与烷基转移	(167)
4.2.4	C ₈ 芳烃的异构化	(173)
4.3	C ₈ 芳烃的分离	(178)
4.3.1	邻二甲苯和乙苯的精馏分离	(178)
4.3.2	对、间二甲苯的分离	(178)
4.4	芳烃衍生物	(180)
4.4.1	环己烷	(180)
4.4.2	环己酮	(183)
4.4.3	顺丁烯二酸酐	(185)
5	合成气生产	(187)
5.1	概述	(187)
5.1.1	合成气的生产方法	(187)
5.1.2	合成气的利用	(188)
5.2	天然气生产合成气	(189)
5.2.1	甲烷生产合成气技术进展	(189)
5.2.2	天然气蒸汽转化化学反应	(190)
5.2.3	天然气蒸汽转化工艺过程	(196)
5.3	煤生产合成气	(200)
5.3.1	煤气化化学反应	(201)
5.3.2	煤气化工艺过程	(202)
5.4	渣油生产合成气	(204)
5.5	合成气净化过程	(205)
5.5.1	脱硫工艺	(205)
5.5.2	脱碳工艺	(212)
5.6	一氧化碳变换工艺	(216)
5.6.1	变换反应工艺基本原理	(216)
5.6.2	变换反应工艺过程	(218)
5.7	精制工艺	(221)
5.7.1	铜氨液吸收法	(221)
5.7.2	液氮洗涤法	(222)
5.7.3	甲烷化法	(222)
5.8	氢气生产工艺	(225)
5.8.1	烃类蒸汽转化制氢工艺过程	(225)
5.8.2	烃类蒸汽转化制氢工艺特点	(232)

5.8.3	烃类制氢原料	(232)
5.8.4	高级烃类转化反应过程	(235)
5.8.5	变压吸附提纯氢工艺流程选择分析	(238)
6	烯烃系列产品	(243)
6.1	乙醇	(243)
6.1.1	乙醇的性质和用途	(243)
6.1.2	乙醇的生产方法	(243)
6.1.3	乙烯直接水合法制乙醇基本原理	(245)
6.1.4	乙烯直接水合法制乙醇工艺过程	(248)
6.2	乙醛和乙酸	(249)
6.2.1	乙醛的性质和用途	(249)
6.2.2	乙醛的生产方法	(250)
6.2.3	乙烯液相氧化法制乙醛基本原理	(251)
6.2.4	乙烯液相氧化法制乙醛工艺过程	(253)
6.2.5	乙酸的性质和用途	(257)
6.2.6	乙酸的生产方法	(257)
6.2.7	甲醇羧基合成乙酸基本原理	(260)
6.2.8	甲醇羧基合成乙酸工艺流程	(262)
6.3	氯乙烯	(264)
6.3.1	氯乙烯的性质和用途	(264)
6.3.2	氯乙烯的生产方法	(264)
6.3.3	氧氯化法制氯乙烯基本原理	(266)
6.3.4	氧氯化法制氯乙烯工艺过程	(270)
6.4	环氧乙烷和乙二醇	(277)
6.4.1	环氧乙烷的性质和用途	(277)
6.4.2	环氧乙烷的生产方法	(277)
6.4.3	乙烯直接氧化法制环氧乙烷基本原理	(277)
6.4.4	乙烯直接氧化法制环氧乙烷工艺过程	(280)
6.4.5	乙二醇的性质和用途	(283)
6.4.6	乙二醇的生产方法	(283)
6.5	乙苯和苯乙烯	(286)
6.5.1	乙苯的性质和用途	(286)
6.5.2	乙苯的生产方法	(286)
6.5.3	烷基化法制乙苯基本原理	(288)
6.5.4	液相烷基化法制乙苯工艺过程	(289)
6.5.5	气相分子筛法生产乙苯过程	(292)
6.5.6	苯乙烯的性质和用途	(293)
6.5.7	苯乙烯的生产方法	(293)

6.5.8	乙苯催化脱氢生产苯乙烯基本原理	(294)
6.5.9	乙苯催化脱氢工艺过程	(295)
6.6	丙烯腈	(298)
6.6.1	丙烯腈的性质和用途	(298)
6.6.2	丙烯腈的生产方法	(299)
6.6.3	丙烯氨氧化化学反应	(299)
6.6.4	丙烯氨氧化生产丙烯腈工艺过程	(301)
6.7	苯酚、丙酮	(307)
6.7.1	苯酚、丙酮的性质和用途	(307)
6.7.2	苯酚和丙酮的生产方法	(308)
6.7.3	异丙醇法生产丙酮反应与过程	(308)
6.7.4	异丙苯法生产丙酮和苯酚反应与过程	(310)
6.8	丙烯醛、丙烯酸及其酯	(320)
6.8.1	丙烯醛、丙烯酸的性质和用途	(320)
6.8.2	丙烯醛生产方法	(320)
6.8.3	丙烯气相催化氧化基本原理	(321)
6.8.4	丙烯气相催化氧化工艺过程	(321)
6.8.5	丙烯酸及其酯类的传统生产方法	(322)
6.8.6	丙烯氧化法生产丙烯酸工艺过程	(324)
6.8.7	丙烯酸酯化过程	(325)
6.9	丁二烯	(326)
6.9.1	丁二烯的性质及用途	(326)
6.9.2	丁二烯来源	(326)
6.9.3	C ₄ 馏分的物理分离	(327)
6.9.4	正丁烷/正丁烯脱氢过程	(329)
6.9.5	丁烯氧化脱氢生产丁二烯基本原理	(333)
6.9.6	丁烯氧化脱氢生产丁二烯工艺过程	(334)
7	碳一化工	(338)
7.1	概述	(338)
7.2	天然气化工	(338)
7.2.1	甲烷的转换和利用	(338)
7.2.2	甲烷转化利用技术现状	(339)
7.2.3	碳一化工的主要产品	(340)
7.3	直接利用甲烷系产品	(341)
7.3.1	氯化氢的生产	(341)
7.3.2	氯代甲烷的生产	(343)
7.4	甲醇及其系列产品	(345)
7.4.1	甲醇的性质、用途	(346)

7.4.2	甲醇合成反应原理	(346)
7.4.3	甲醇合成工艺过程	(350)
7.4.4	合成反应器	(354)
7.4.5	甲醇精馏分离	(355)
7.4.6	不同原料合成甲醇的技术经济性	(357)
7.4.7	甲醇氧化生产甲醛工艺	(357)
7.4.8	甲醇氧化羰基化生产碳酸二甲酯工艺过程	(360)
7.5	合成低碳醇	(362)
7.5.1	低碳混合醇	(362)
7.5.2	乙醇	(366)
7.5.3	乙二醇	(367)
7.5.4	丁辛醇	(370)
7.6	低碳烯烃	(379)
7.6.1	合成气制低碳烯烃	(380)
7.6.2	甲醇制低碳烯烃	(380)
7.6.3	二甲醚制低碳烯烃	(386)
7.7	合成燃料及燃料添加剂	(388)
7.7.1	合成气合成液体燃料	(389)
7.7.2	甲醇制汽油	(395)
7.7.3	二甲醚	(399)
7.7.4	甲基叔丁基醚	(407)
参考文献		(412)

1 绪 论

1.1 化学工艺学的研究范畴

借助化学反应、化学工程的方法使原料的组成、结构、形态发生变化生产化学品的工业行业即为化学工业(chemical industry)。化学工业泛指生产过程中化学方法占主要地位的过程工业。化学工业是随着人类社会文明、物质生活、国民经济的发展而不断发展壮大的,人类社会的进步对化学工业的发展起到了重要的推动作用。

化工工艺(chemical technology)即化工生产技术,指将原料物质主要经过化学反应转变为产品的方法和过程,包括实现这种转变的全部化学和物理措施。

早期人类进行化工生产仅处于潜意识、被动的感性认识阶段,随着生产规模的扩大,生产经验的积累,特别是许多化学定律、传递现象、反应特征、反应器特性的发展、揭示和其他科学原理的提出,使人们对化工生产从感性认识提升到理性认识阶段,有意识、主动利用这些定律和原理来研究和指导化工生产,提高了反应的转化率,改善了目的产品的选择性,从而建立、积累和完善了化工工艺学。

化工工艺学是根据化学、物理和其他科学的研究成就,研究综合利用各种原料加工成为化工产品的方法和原理、工艺流程和操作条件、设备和控制等,以创立技术先进、经济合理、生产安全、绿色环保化工生产过程的学科。

化工工艺学具有过程工业的特点,即生产不同的产品需采用不同的化工工艺,既使生产相同产品但原料不同时,也应采用不同的化工工艺。尽管生产不同产品的原料、生产方法、工艺流程、操作条件等各不相同,但任何产品的化工生产工艺中所涉及的研究、控制内容却完全相同,均包括原料的选择和预处理、生产方法的选择及设备(反应、分离、换热等)的结构和操作方式的选择、催化剂的选择和使用、操作条件的影响和优化、流程组织、生产控制、产品规格和副产物的分离与运用、能量的回收和利用、污染物控制、不同工艺路线和流程的技术经济评价等问题。

化学工程学(chemical engineering)是将生产化工产品或其他产品中出现的具有物理变化和化学变化的各种操作方法,加以归类分析、综合、凝练、升华,将任一产品的生产过程划分为“化学反应”、“分离”、“系统工程”等大过程和“粉碎”、“沉降”、“结晶”、“蒸发”、“干燥”、“吸收”、“萃取”、“精馏”等各种单元操作等过程。通过对过程中的物理变化和化学变化规律加以研究,以优化工艺流程、优选和强化工艺设备、指导优化生产操作,提高化工工艺过程的合理性、经济性、安全环保性。

化学工艺学和化学工程学是化学工业的基础科学。以过程为研究目的的化学工艺重点解决整个生产过程(流程)的组织、优化;将各单项化学工程技术在以产品质量为目标的前提下集成,解决各单元间的匹配、衔接;在确保产品质量条件下,实现全系统的物料、能量及安全污染等诸因素的最优化有效控制。化学工程主要研究化学工业和其他过程工业生产中所进行的化学过程和物理过程的共同规律,研究有关工程因素对过程和装置的效应,尤其是放

大效应。

化学工艺学是将化学工程学的先进理论、技术在化工生产过程中具体运用的过程技术。工艺学规定了工程学的工作内容、研究范围与条件,工程学为化工工艺服务必须遵循化工工艺的限定的条件和要求;工程学反作用于工艺学,工程学的研究成果又促进了工艺学的发展。化学工程学的“理论”来源与并指导化学工艺学的“实践”有序、高效、安全进行,化学工艺学的“实践”丰富并检验着化学工程学“理论”的科学性。化学工艺与化学工程协调发展,可以解决化工过程开发、装置设计、流程组织、操作原理及方法等方面的问题。化学工业的发展促进了这两门学科的不断发展和完善,它们反过来也促进了化学工业迅速发展和提高。

化工生产的原料即化工原料,可以来自自然界,也可以人工合成。例如食盐、硫铁矿、淀粉、煤、石油、天然气和氢氧化钠、硫酸、丙酮和丁醇、甲醇和合成气、低级烯烃、芳烃、乙炔、苯、甲苯、乙苯等;经各种反应途径,可衍生出成千上万种无机或有机化工产品、高分子化工产品和精细化工产品,故将它们称为基本化工原料。

由基本化工原料制得的结构简单的小分子化工产品称为基本化工产品。例如各种无机盐 and 无机化学肥料,各种有机酸及其盐类、醇、醛、酮和酯等。它们可直接作为商品出售,也可作为化工原料继续参加化学反应生产自然界没有、性能优异的新型大分子或高分子化合物,例如各种有机染料和颜料、医药、农药、合成橡胶、塑料、合成纤维等。

随着天然矿石化工原料资源量的减少和绿色、环保化工发展要求的提高,利用生化反应的高效性、特异性、再生性、环保性等特点生产化工产品即生化制品的化工产业发展迅速。如利用微生物发酵和生物酶催化,可制得乙醇、丙酮、丁醇、柠檬酸、谷氨酸、丙烯酰胺、各类抗生素药物、人造蛋白质、油脂、调味剂、食品添加剂和加酶洗涤剂等。

无机化工、有机化工、高分子化工、精细化工和生物化工等化工学科部门和石油炼制、制酸和碱、制皂、制革、造纸、硅酸盐、酿造食品、塑料、橡胶、印染、氯碱、炸药等化工行业部门之间互为依托、共同发展。

1.2 化学工业的发展和地位

18 世纪以前的化工生产均为作坊式手工工艺,像制陶、酿造、冶炼等。18 世纪初的工业化铅室法生产硫酸、路布兰制碱工艺的诞生,有力地推动了当时英国工业革命的发展,并逐渐建立了洗涤、结晶、过滤、干燥、煅烧等化工单元过程的基本原理。20 世纪初期,接触法制硫酸工艺、索尔维法(氨碱法)制碱工艺和炼焦过程生产的焦炉气、粗苯和煤焦油的有效利用,促进了世界经济的快速发展。德国肥料工业和煤化学工业的进步使人类进入了化学合成时代,燃料、农药、香料、医药等有机化工迅速发展。1913 年 F. 哈伯、C. 博施共同建立了世界上第一个合成氨厂,促进了氮肥和炸药工业的迅速发展,化肥和农药在农业中的重要作用对人类生存、社会文明产生了显著影响。合成氨工艺是高压、工业催化技术工业化的里程碑,在原料气生产、精制、催化剂研制和开发应用、工艺流程组织、高压设备设计、耐高温高强度材料的制造、能量合理利用等方面均创造了新的知识和理论,积累了丰富的资料和经验,有力地促进了无机、有机化工的交融发展。

20 世纪初期,石油和天然气资源的开采利用为人类提供了各种燃料和丰富的化工原料。1920 年,美国丙烯水合制异丙醇工艺的工业化生产,标志以石油为原料的有机化工的兴起。

20 世纪 40 年代, 管式炉裂解烃类工艺和催化重整工艺开发成功, 提供了丰富、廉价的乙烯等低碳烯烃和芳烃类化工原料, 石油化工的飞速发展很快取代了煤在有机化工中的统治地位。

1931 年氯丁橡胶、1937 年聚己二酰己二胺(尼龙 66)的工业化合成以后, 高分子化工蓬勃发展, 人类进入了合成材料的新时代, 化学工业的产品进入千家万户, 造福于生产、生活的各个方面, 影响着人们的衣、食、住、行, 极大地推进了人类的物质文明、精神文明。

化学工业是多品种、多行业、服务面广、配套性强的工业部门。据统计, 化学工业部门的产品有约 60% 用于基础工业和交通运输业, 30% 用于农业和轻工业, 10% 用于建筑材料等其他工业部门。由于产品的经济效益好、需求量大, 世界各国都以较快的速度发展化学工业。美、日、德、英、法、意等化学工业发达的国家, 化工生产总值一般占国民生产总值的 5% ~ 7%, 占工业总产值的 7% ~ 10%, 在各工业部门中位居 2 ~ 4 位。化学工业的发展速度长期以来亦超前于工业平均增长速度, 其速度比值在 20 世纪 60 年代为 1.41:1, 在 70 年代为 1.22:1, 在 80 年代前 5 年为 1.65:1, 后 5 年为 1.22:1。进入 90 年代, 世界经济进入缓慢增长期, 但化学工业的增长仍超过国民经济的增长速度。例如, 1993 年美、英两国国民经济增长率分别为 2% 和 1.5%, 而它们的化学工业增长率则分别为 4% 和 2.7%。世界上化学工业的发展不平衡; 近 10 年, 亚太、拉美地区发展速度明显高于西欧和一些工业发达国家, 20 世纪 90 年代亚太地区化学工业的增长速度达到 7.5%, 拉美地区达到 5.1%, 而西欧和北美地区为 2.8%。

20 世纪 90 年代以来, 由于世界经济全球化、技术更新周期日益缩短以及全球商业竞争日趋激烈, 推动了世界化学工业结构大调整。通过资产重组、调整产品结构和优化生产要素, 力求形成核心产品并扩大市场占有率, 争夺 21 世纪竞争中的战略优势。现在, 西方发达国家已经将化学工业划分为以通用化学品为主和以高附加值产品为主的两大门类。前者的重点是开发, 通过工艺过程和催化剂的开发不断降低生产成本; 后者的重点是研制, 通过研究、发明和开发, 不断推出新的具有附加值优势的产品。另外, 化工产品的生产能力和化工技术的研究开发也取得了长足的进步。化工企业重视规模经营、集约化和综合利用以期取得最大利润; 化工产品面向多品种、高质量、功能化和差别化; 化工新材料也不断研制出来, 例如各种高强度、低质量、耐高温, 具有特殊光学或电学性的塑料、陶瓷、纤维、环氧树脂和金属类复合材料等, 它们大多已工业化生产; 超细微技术在工业上已得到广泛应用; 利用生物技术生产肥料、医药、农药、化工产品已实现工业化, 生物酶催化聚合可生物降解塑料已进入试生产阶段; 清洁燃料已在全世界得到广泛使用; 洁净煤技术(煤气化联合循环发电技术, 简称 IGCC)已进入工业实施阶段; 高温超导材料已趋实用化; 纳米材料(纳米陶瓷、纳米铜和纳米碳管等)不断发展; 无机膜(陶瓷膜等)已用于天然气分离等。

新中国成立以来, 我国的化学工业取得了举世瞩目的成绩。在 1953 ~ 1990 年期间, 化学工业的平均增长率为 14.1%, 超过同期国民生产总值的年平均增长率。20 世纪 80 年代前, 我国化学工业的发展重点是基本无机化工原料、化肥和农药, 80 年代后发展重点转向有机化工原料及合成材料。进入 90 年代后, 我国化学工业 5 年的平均增长速度约为 9%。中国台湾省近 10 年来化学工业的发展尤为迅速, 其中以石油化工发展最快, 已成为东南亚塑料、橡胶及其制品的重要供应基地。我国已建成比较完整的化工生产体系和化工产业区域, 上海、南京、青岛、北京、沈阳、大庆、独山子、吉林和兰州等城市的化学工业总产值

约占全国化学工业总产值的 30% 以上。自 1961 年在兰州建成第一套乙烯装置(生产能力为 5000t/a)以来,我国的石油化工得到了巨大的发展,2010 年乙烯产量已达 1450×10^4 t,已在燕山、天津、大庆、吉林、齐鲁、扬子、金山、镇海、福建、惠州、茂名、兰州、独山子等建成多家大型石油化工企业,石油化工工业已成为国民经济的四大支柱产业之一。我国的化学工业已成为世界化学工业的重要组成部分。为适应经济全球化的潮流、增强产品的竞争能力,我国正在积极组建以跨国经营为目标,具有国际竞争能力的大型企业和企业集团。

我国的化学工业发展水平与发达国家相比,还存在较大的差距,具体表现在生产规模较小,低于国际公认的经济规模,生产成本较高;大型装置和大型工业生产设备主要依靠进口,自给率低;产品品种少、功能化和差别化率低。为追赶世界先进水平,我国已制订了化学工业近期和中长期的发展规划,新建项目的生产能力均在经济规模以上,对现有企业通过技改扩大生产规模,提高经济效益;在消化吸收国外引进装置的基础上,提高装置或设备的自给能力;重视节能和环保技术并在企业中积极组织实施等,争取在 2050 年前使化学工业主要技术经济指标达到中等发达国家水平。

1.3 有机化学工业的发展

以天然有机物为原料生产基本有机化工原料、产品的化学工业简称基本有机学工业即有机化工。有机化工是一门以生产有机化工原料为主要产品的基础化学工业。它利用自然界中大量存在的煤、石油、天然气及农副产物等资源,通过化学和物理过程生产乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、醇、醛、酮、酸及其衍生物等一系列有机化工产品。这些产品有的具有特殊用途,可作为最终产品直接应用;有的作为中间体,进一步加工合成树脂及塑料、合成纤维、合成橡胶、合成药物、农药、染料、黏合剂、日用化学品、感光材料、油田化学品、电子用化学品等有机化工产品。

基本有机化工的原料大多数可作为能源物质,随着能源的转化,基本有机化工的发展也经历了生物质化工、煤化工、石油天然气化工等不同的发展阶段。

1850 年以前是基本有机化工的产生和形成阶段。这一阶段的特点是,基本有机化工生产已具备一定的规模,但绝大部分只限于天然物的提纯和处理,只有少数化合物,如乙醚、氯仿、酯类等以人工合成方法生产。

1850 ~ 1950 年为煤化工阶段。18 世纪欧洲的工业革命,促进了近代有机化学工业的建立和发展。1849 年曼斯菲尔德(Mansfield)从煤焦油中蒸出大量的苯;1856 年帕金(W. H. Perkin)用重铬酸钾氧化法从煤焦油中提取出粗苯胺,合成了苯胺紫染料并投入生产;1869 年,格雷贝(C. Graebe)和里伯曼(K. Leiber mann)以煤焦油中提取的蒽为原料,合成了天然染料茜素;1863 年,威尔布兰德(J. Willbrand)用接近沸点的硝酸和硫酸混合物硝化甲苯合成了三硝基甲苯(TNT)炸药;1889 年,霍夫曼(F. Hoffmann)用水杨酸和醋酐合成了阿司匹林,至 19 世纪初,已从煤焦油中分离出多种芳香烃,以此为原料合成了染料、药物、香料、炸药等一系列有机化工产品。1892 年,威尔逊(T. L. Willson)利用电炉法生产了电石;以乙炔为原料,成功合成了乙醛、乙酸、氯乙烯、乙酸乙烯、丙烯腈、丁二烯等化工产品,并很快投入工业化生产。20 世纪初,以乙炔为原料合成塑料、橡胶及纤维,使乙炔的应用更为广泛。因此乙炔化工和煤焦油化工成为以煤为原料的基本有机化工的两大支柱。

1950 年至今为石油化工阶段。20 世纪 20 年代,廉价石油和天然气资源的开采和

利用为人类提供了各种燃料和丰富的化工原料，化工原料路线开始由煤向石油转化。1920 年丙烯水合制异丙醇工艺的工业化生产，开发了以石油为原料生产有机化工产品的新路线，标志以石油为原料的有机化工的兴起。1923 年联合碳化公司建成了第一个石油裂解装置，为石油化工的发展奠定了基础。20 世纪 40 年代管式炉裂解烃类工艺和催化重整工艺开发成功，提供了丰富、廉价的乙烯等低碳烯烃和芳烃类化工原料，为高分子材料合成提供了大量的单体，石油化工的飞速发展很快取代了煤在有机化工中的统治地位，有机化工产品的品种、数量和生产规模上均取得了前所未有的发展。此阶段的主要特点是，以石油和天然气为主要原料，以高分子合成材料特别是三大合成材料为主要生产目标，生产过程向连续化、自动化、大型化，生产企业向跨行业、跨地区的科技开发、生产经营、供销贸易的联合体方向发展。

近 10 年来，以一个碳原子的化合物（如 CH_4 、 CH_3OH 、 CO 等）为原料，通过化学反应合成两个或两个以上碳原子化合物有机化工产品的碳一化工技术、工艺、催化剂、工业化运行取得了令人瞩目的发展。特别是以甲醇为原料的化工产业链的发展和甲醇制低碳烯烃（简称 MTO）、甲醇制丙烯（简称 MTP）、甲醇制芳烃（简称 MTA）等工艺的工业化生产，促使以 CH_4 为主要成分的天然气在有机化工原料中的比例显著提高。

石油化工发展迅速基于它是基础性和支柱产业，在国民经济中占有举足轻重的作用。石油化工的产品多、产量大、用途广，用塑料代替各种金属，用合成橡胶代替天然橡胶，用合成纤维代替羊毛、棉花和麻，已在人类生活、生产中广泛采用。合成材料的采用不但弥补了天然产物的不足，而且在某些性能上更为优越。当今石油化工的技术已在世界范围内迅速扩展，形成了竞相发展的态势。2005 年，世界合成塑料、合成纤维、合成橡胶的产量分别为当年粗钢产量的 119%、棉花产量的 138%、天然气橡胶的 245%。

石油、天然气是优质的化工原料，其成本比煤或农副产品要低得多。用石油制乙炔，要比电石制乙炔的成本低一半；用石油制乙醇的成本只有粮食发酵法成本的 $1/3$ 。目前，有机化工原料 90% 以上来自石油和天然气。据估计，至少在 2050 年以前，有机化工仍将处于石油化工阶段。

碳一化工技术、工艺和工业化运行为有机化工增添了新的生命力。碳一化工的原料不仅仅来源于天然气、也可以来源于煤和再生性资源——生物质；烯烃、芳烃不一定依靠石油来生产，也可通过碳一化学品如 CH_3OH 、 CO 等获取。碳一化工技术的理论研究和产业化打破了传统的生物质化工、煤化工、石油化工、天然气化工的界限，原料的形态、性质完全不同，但不变的是均含有碳、氢元素，可以利用不同合成方法生产相同的产品，为有机化工的理论研究指明了方向，显示了化学化工学科在社会经济发展中的重要地位。同时拓展、延伸了煤化工的产业链，为煤化工注入了新鲜血液；生物质资源在有机化工中的重新再利用，缓解了对石油、天然气、煤等不可再生性一次资源的需求，符合环境、社会、人类和谐发展的追求。

我国有机化工经过近 60 年尤其是近 30 年的发展，基本完成了稳步发展时期。现在主要通过通过对原装置的更新改造和技术提升，以增加产量、提高质量、增添品种、提高功能、节能降耗、发挥更佳的经济效能；充分利用国内外技术、资金、原料及市场资源，充分发挥各方面积极性，在沿江、沿海、经济发达地区新建石油化工企业，以保持我国基本有机化工产品继续以较高速度稳定增长，并朝着国际化、区域化、集团化方向前进。

1.4 现代化学工业的特点和发展方向

1.4.1 现代化学工业的特点

- (1) 原料、生产方法和产品的多样性和复杂性。
- (2) 向大型化、综合化、精细化发展。
- (3) 多学科合作、技术密集型生产。
- (4) 重视能量合理利用, 积极采用节能工艺和方法。
- (5) 资金密集, 投资回收速度快, 利润高。
- (6) 安全与环保并重。

1.4.2 化学工业发展的方向

随着人类生活、生产的不断发展, 市场竞争激烈、自然资源和能源减少、环境污染加剧等问题, 化学工业的发展面临着新的挑战, 遵循环境、社会、人类和谐发展的可持续发展理念, 必须做好以下几方面工作: 积极开发高新技术, 缩短新技术、新工艺产业化的周期, 加快产品质量和功能的更新升级速度; 设计和开发原子经济反应, 充分运用分子裁剪技术, 提高原子的利用率, 最大限度地利用原料, 最大限度地减少废物的排放, 实现零排放; 大力发展绿色化工; 运用智能化系统技术, 提高过程的效率, 降低能耗。

1.5 本教材的主要内容和特点

本教材根据石油天然气化工工艺的结构特点、内在关系和发展趋势, 通过对石油、煤、天然气、生物质组成和性质的介绍, 以烃中的碳、氢为主线, 分析了烃类水蒸气裂解、芳烃、合成气、烯烃类产品、芳烃类产品、合成气类产品、甲烷直接利用等过程典型工艺的生产原理、工艺条件、生产方法、催化剂和反应器特点、技术经济指标和能量的回收利用, 重点通过热力学、动力学规律探讨反应工艺条件、催化剂、反应器的选择, 注重能力的培养。

教材通过对石油、煤、天然气、生物质组成和性质的分析以及与有机化工产品的关联分析, 拓展了传统意义上以石油为原料的有机化工的原料、产品领域; 将绿色化工的应用和发展、合成气合成液体燃料(简称GTL)、MTO、煤制油、生物质等引入, 反映了可持续发展、循环经济等理念对化工科学的影响。

本教材内容丰富, 知识面广, 注意点面结合, 对重点内容进行了深入细致的阐述, 注意理论与实际的结合, 同时介绍了近年来化学工艺及有关方面的新成就和未来发展趋势; 在学习时应注意培养分析问题和解决问题的能力, 对于典型反应过程, 理解并掌握工艺原理、工艺条件确定的依据、流程的组织特点和特点、反应设备的结构特点和反应行为; 对典型产品的各种原料来源、不同工艺路线及其技术经济指标、能量回收利用方法、副产物回收利用和废料处理方法等, 应进行分析比较。以求通过以石油、天然气为原料的有机化工工艺的学习, 理解化学工艺在化学工业中的地位, 理解化工工艺学的研究内容、研究方法, 培养开拓创新能力。

2 有机化工原料及产品

2.1 概 述

随着能源种类的变化,有机化工原料经历了生物质化工、煤化工、石油天然气化工等不同的发展阶段。

煤化工阶段以乙炔、煤焦油为原料合成乙醛、乙酸、氯乙烯、醋酸乙烯、丙烯腈、丁二烯和阿司匹林、染料、药物、香料、炸药等有机化工产品,及合成塑料、橡胶及纤维,构筑了乙炔和煤焦油在以煤为原料的有机化工的两大支柱。

石油化工阶段的烃类裂解工艺和催化重整工艺提供的丰富、廉价乙烯等低碳烯烃和芳烃类化工原料,为有机化工产品和高分子材料的合成提供了大量的原料,奠定了乙烯和芳烃在以石油为原料的有机化工中的重要地位。

碳一化工技术、工艺、工业化运行,特别是以甲醇为原料的化工产业链的发展和 MTO、MTP、MTA 等工艺的工业化生产,使天然气在有机化工原料中的比例显著提高。碳一化工的原料不仅仅来源于天然气,也可来自煤和再生性资源——生物质。碳一化工技术的理论研究和产业化打破了传统的生物质化工、煤化工、石油化工、天然气化工的界限,拓展、延伸了煤化工的产业链,开拓了生物质资源在有机化工中利用的新领域。

2.2 煤 炭

世界煤炭资源十分丰富,居世界可燃矿物资源的第一位。2000 年 1 月 1 日由世界能源机构公布的世界煤炭储量为 1.72×10^{12} t,人均煤炭资源占有量为 342 t。中国煤炭资源十分丰富,已探明的煤炭可开采储量约为 1180×10^8 t,2010 年我国煤炭产量接近 20×10^8 t,居世界首位。我国所产煤炭主要用作燃料,约占一次能源消费的 76%。随着我国石油、天然气资源的大量开采和国外天然气资源的引进,这一比例虽有所降低,但在 2020 年前仍将保持在 70% 左右。

煤炭及其加工副产品作为化工原料使用已有相当长的历史,为有机化工的发展作出过巨大的贡献。20 世纪 50 年代前,有机化工产品主要是以煤—电石—乙炔为基础组织生产。50 年代后,原料路线转向开采、运输和加工方便、价廉易得的石油和天然气资源。石油和天然气是由低相对分子质量的有机化合物组成的混合物,可采用简单的物理(例如蒸馏和萃取等)和化学(例如催化裂化和催化重整等)方法进行分离、反应,制得大量的有机化工产品。而煤是由超高相对分子质量化合物组成的混合物,必须经过深度加工(例如焦化、气化和液化等)才能打破原体系的化学键,获得组成极其复杂的低相对分子质量的混合物,欲通过分离制得纯品十分困难。采用从前的乙炔路线生产化工产品,生产成本比以石油和天然气为原料制得的产品要高得多,缺乏市场竞争力,传统煤化工的发展受到限制。随着石油资源的日趋枯竭、供求矛盾的尖锐和现代煤化工技术的快速进步,煤炭作为有机化工原料的成本优势