

石油化工工人技术培训教材

石油化工原料合成工艺学

(中级本)

郭晓峰 阎桂君 姜际魁 潘松庭 编



中国石化出版社

石油化工工人技术培训教材

石油化工原料合成工艺学

(中级本)

郭晓峰 闫桂君 编
姜际魁 潘松庭

石油工业出版社

(京) 新登字048号

内 容 提 要

本书论述了石油化工合成原料烯烃和芳烃的生产工艺原理、原料来源及性质、工艺流程、生产过程及设备。全书共十二章、第二章至第五章介绍了烯烃生产的原料、裂解反应机理、裂解炉型、裂解气压缩及净化、裂解气分离等。第六章至第十一章主要叙述了芳烃生产的原料预处理、不同的工艺路线和不同的工艺方法。第十二章分析综述了石油化工合成原料生产的污染和治理。为适应企业培训的需要，在各章后均列有复习思考题。

本书可作为石油化工合成原料企业中级工培训教材，也可供生产装置技术人员及技工学校师生参考。

石油化工工人技术培训教材

石油化工原料合成工艺学

(中 级 本)

郭晓峰 闫桂君 编
姜际魁 潘松庭

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092毫米 32开本 13³/4印张 307千字 印1—3000

1994年6月北京第1版 1994年6月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-432-X/TQ·281 定价: 11.50元

前 言

我国石油化工起步于六十年代，高速发展在七十年代，到八十年代已成为我国国民经济中关键的基础工业部门，并形成独立完整的工业体系，九十年代尚保持着强劲的发展势头。目前，中国石油化工总公司是我国石油化工产品主要生产企业，有直属单位68个，其中大型生产企业36个，职工人数约60万人。为了提高石化职工的技术素质，特别是提高广大操作人员的技术素质，中国石化总公司人事部培训处组织编写了本书作为中级工培训教材。

在编写过程中，我们力图从生产实际出发，突出介绍操作人员最关心的应该知道和需要了解的问题。例如，各种生产装置对原料的要求，影响装置正常运转的各种因素，以及操作中应注意的要点等。为了适应生产发展的需要和扩大同行业间的了解，也介绍了相同产品不同工艺路线的各种工艺技术。但是，由于我们水平有限，对编写教材毫无经验，加之时间仓促、资料收集不足，缺点、错误、遗漏在所难免，殷切希望广大读者提出批评和指正。

本书由中国石油化工总公司人事部培训处组织的审稿会审定，参加审稿的有扬子石化公司的金瓴、齐鲁石化公司徐兴年、辽化公司的张金才、大庆石化总厂的董树生和兰化公司的冒立炜诸同志。

北京燕山石化公司教育处徐曼华同志给予了多方面的支持和帮助，在此表示感谢。

本书第二章至第五章由中国石化总公司工程部的阎桂君编写，其中部分章节燕山石化公司化工一厂李克军、龚瑾参加了编写，第六、七、十一章和一、八、九、十章分别由北京燕山石化公司姜际魁和郭晓峰编写，第十二章由中国石化总公司计划处潘松庭编写。全书由郭晓峰统稿。在编写过程中燕山石化公司化工一厂李克军同志参加了裂解气压缩和分离的部分编写工作，龚瑾同志参加了绪论的部分编写工作，在此一并表示感谢。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 石油烃裂解	(14)
第一节 裂解原料	(14)
一、裂解原料种类及来源	(14)
二、裂解原料性质	(17)
三、原料路线的选择	(25)
第二节 烃类裂解	(26)
一、裂解过程的一次反应和二次反应	(26)
二、烃类裂解反应历程与热力学分析	(27)
三、反应机理和化学动力学分析	(43)
第三节 烃类裂解反应的转化率、产气率及其计算	(48)
第四节 烃类裂解过程的影响因素	(49)
第五节 裂解深度	(59)
复习思考题	(61)
第三章 烃类裂解方法及裂解炉	(62)
第一节 管式裂解炉	(62)
第二节 管式裂解炉及工艺流程	(80)
一、鲁姆斯公司裂解炉 (SRT型)	(81)
二、斯通-韦伯斯特超选择性 (USC) 裂解炉	(86)
三、三菱倒梯台裂解炉	(93)
四、管式炉急冷系统	(98)
复习思考题	(101)
第四章 裂解气的压缩和净化	(102)
第一节 裂解气的压缩	(102)

一、裂解气组成	(102)
二、压缩机	(105)
三、裂解气压缩和压缩工艺流程	(115)
第二节 裂解气的净化	(120)
一、酸性气体的脱除	(121)
二、裂解气深度干燥	(126)
三、脱炔	(132)
四、脱除一氧化碳	(145)
复习思考题	(146)
第五章 裂解气分离	(147)
第一节 概述	(147)
第二节 深冷分离法	(149)
一、深冷分离法流程方案	(149)
二、脱甲烷塔和冷箱	(157)
三、裂解气深冷分离能量利用	(165)
四、乙烯精馏塔和丙烯精馏塔	(171)
五、精馏塔常见的操作问题	(177)
第三节 制冷	(178)
一、制冷原理和制冷剂	(179)
二、多级压缩和制冷循环	(183)
复习思考题	(186)
第六章 催化重整	(187)
第一节 催化重整的化学反应和原料	(188)
一、催化重整的化学反应	(188)
二、原料	(191)
第二节 催化重整过程	(194)
第三节 重整催化剂	(198)
一、催化剂组成	(199)
二、重整催化剂的失活与再生	(207)
三、重整催化剂的保护	(214)

第四节	重整工艺过程	(216)
一、	固定床重整工艺	(217)
二、	连续重整	(221)
三、	预氢裂解重整 (HC重整)	(223)
复习思考题	(225)
第七章	裂解汽油加氢	(226)
第一节	裂解汽油组成	(226)
第二节	裂解汽油加氢	(230)
一、	裂解汽油加氢反应	(231)
二、	裂解汽油加氢工艺条件	(234)
第三节	加氢催化剂	(235)
一、	加氢催化剂的组成	(235)
二、	催化剂失活与再生	(236)
三、	加氢催化剂的预硫化	(240)
四、	裂解汽油脱砷	(241)
第四节	裂解汽油加氢工艺	(243)
一、	HPN法	(243)
二、	IFP法	(246)
三、	HPG法	(250)
四、	HPG加氢反应器	(252)
复习思考题	(256)
第八章	芳烃抽提	(258)
第一节	生产原理和主要影响因素	(258)
一、	生产过程原理	(258)
二、	芳烃抽提溶剂	(262)
三、	芳烃抽提过程主要影响因素	(270)
第二节	芳烃抽提工艺	(275)
一、	尤狄克斯法	(275)
二、	环丁砜法	(279)
三、	DMSO法	(281)

四、阿罗沙文法	(282)
五、福梅克斯法	(284)
六、各种抽提工艺的比较	(285)
七、分离芳烃的萃取蒸馏法	(287)
第三节 工艺操作及设备	(288)
一、工艺操作	(288)
二、芳烃抽提装置设备	(289)
复习思考题	(291)
第九章 脱烷基制苯	(292)
第一节 脱烷基制苯的原料	(292)
第二节 脱烷基反应机理	(293)
一、脱烷基制苯反应热力学	(293)
二、脱烷基反应动力学	(297)
第三节 影响反应过程的各种因素	(300)
一、催脱的影响因素	(300)
二、热脱的影响因素	(303)
第四节 脱烷基制苯工艺流程	(305)
一、海迪尔法	(305)
二、迪托尔法	(307)
三、派洛托尔法	(307)
四、HDA法	(311)
五、MHC法	(312)
六、水蒸气法脱烷基制苯	(312)
第五节 脱烷基制苯工艺	(314)
一、加氢催化脱烷基工艺操作	(314)
二、加氢催化脱烷基设备	(319)
三、氢提纯工艺	(320)
四、估算脱烷基制苯反应的温升	(322)
复习思考题	(323)
第十章 歧化和烷基转移	(324)

第一节	岐化烷基转移反应和催化剂	(324)
一、	甲苯岐化和烷基转移反应	(324)
二、	岐化和烷基转移催化剂	(329)
三、	岐化和烷基转移反应的影响因素	(333)
第二节	岐化和烷基转移工艺流程	(339)
一、	二甲苯增产法	(339)
二、	塔托雷法	(342)
三、	低温岐化法	(344)
第三节	岐化和烷基转移工艺条件	(346)
第四节	岐化和烷基转移设备	(348)
	复习思考题	(350)
第十一章	对二甲苯生产	(351)
第一节	原料	(351)
第二节	从 C_8 芳烃中分离对二甲苯	(354)
第三节	帕来克斯法分离对二甲苯	(355)
一、	工艺原理	(355)
二、	工艺方法	(364)
三、	帕来克斯法工艺影响因素	(365)
四、	主要设备	(372)
第四节	C_8 异构化生产对二甲苯	(375)
一、	异构化的化学反应	(375)
二、	异构化催化剂	(377)
三、	异构化反应的影响因素	(380)
四、	主要生产方法	(384)
	复习思考题	(389)
第十二章	污染来源和治理	(390)
第一节	污染来源及防治	(391)
一、	石油化工废气	(391)
二、	废水和废油系统	(393)
三、	废渣	(394)

四、污染来源及其特性实例	(395)
五、“三废”防治原则	(399)
第二节 “三废”治理技术	(400)
一、废气治理	(400)
二、废水治理	(403)
三、废渣治理	(409)
第三节 污染物治理实例	(410)
一、废碱液处理	(411)
二、含醇废水循环使用	(412)
三、含硫废水和含酚废水的处理	(413)
第四节 污水处理“老三套”流程	(415)
一、隔油池	(416)
二、浮选池	(417)
三、曝气池	(418)
第五节 噪声及噪声治理	(422)
一、噪声来源	(422)
二、噪声的危害	(423)
三、噪声治理技术	(425)
四、噪声治理实例	(427)
复习思考题	(428)

第一章 绪 论

石油化工是石油炼制工业和以石油和天然气为原料的化学工业的简称。有机原料工业是以石油和天然气为原料，生产甲烷、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯和芳烃等有机化学品的工业。有机化学品经过进一步加工可得到醇、醛、酮、酚、酸等产品，也可得到合成橡胶、合成纤维、合成树脂以及药品、农药、染料、涂料、溶剂、合成洗涤剂和其它合成材料。因此，有机原料工业是石油化工中重要的组成部分，是化工的“龙头”和基础。

有机原料工业的基础产品可归纳为三烯（乙烯、丙烯和丁二烯）和三苯（苯、甲苯和二甲苯）。三烯和三苯都是乙烯装置直接和间接的产品。其中的乙烯是发展石油化工具有代表性的有机原料，在石油化工生产中占主导地位。因此，乙烯的产量已成为一个国家石油化工发展水平的重要标志。如果我们把有机原料工业看作是石油化工的“龙头”和基础，那么乙烯装置则是石油化工“龙头”中的“龙头”，基础的基础。在大型石油化工企业中，乙烯装置是举足轻重的重要部门，占据着非常特殊的地位。

石油化工是二十世纪发展起来的新兴工业，是各国的经济支柱。在世界“石油危机”后，它的发展虽有所减缓，被人们称为“夕阳工业”，但近年来还是保持了相当大的发展势头，如表1-1、1-2所示。

由表1-1可以看出，三烯的产量除德国外，其它国家都

是增加的，美国从1985年后，几乎每年都在增加；日本、英国、法国虽然增加不多，但还是在增加。

表 1-1 世界部分国家三烯产量(万吨)

名 称	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
乙 烯					
美 国	1489.6	1588.5	1659.8	1586.7	1701.3
日 本	429.1	458.5	505.7	560.3	580.9
德 国 ^①	266.4	277.8	312.8	299.1	299.8
英 国	147.3	179.6	202.7	197.3	149.2
法 国	226.1	241.5	243.4	252.5	206.5
丙 烯					
美 国	787.4	841.3	906.6	918.4	1003.9
日 本	314.7	337.0	368.2	402.2	421.4
德 国 ^①	140.4	157.4	154.2	173.4	177.7
英 国	85.6	87.6	135.5	79.6	64.1
法 国	103.6	139.5	149.7	157.9	143.3
丁二烯					
美 国	120.1	136.3	144.8	140.3	143.2
日 本	65.6	70.7	78.0	82.7	82.7
德 国 ^①	68.3	70.0	76.1	71.7	77.1
英 国	19.1	23.1	23.9	22.6	19.5
法 国	29.1	30.7	33.5	32.9	28.1

① 原联邦德国。

我国石油化工起步较晚，以石油和天然气作原料的有机原料生产是五十年代末兴建，并于六十年代初投产开始的。大庆油田的开发为石油化工的大力发展提供了可能，由于在六十年代中期，从国外引进了年产3.6万吨乙烯的砂子炉裂解装置。原有的炼厂气裂解装置，经过改造生产能力由0.5万吨达到了2.2万吨。在这之后，国内又相继建成了一些小型

表 1-2 部分国家三苯产量(万吨)

名 称	1986	1987	1988	1989	1990
苯					
美 国	464.4	529.8	537.5	529.8	518.4
日 本	226.0	241.6	260.3	290.5	301.0
法 国	60.4	65.3	70.1	66.9	65.1
德 国 ^②	131.3	150.5	160.5	156.3	146.7
英 国 ^①	85.9	91.0	94.1	104.1	83.8
甲 苯					
美 国	264.2	305.5	293.7	265.1	276.9
日 本	83.4	100.6	102.3	110.9	111.0
法 国	3.8	3.2	4.7	3.4	3.4
德 国 ^②	47.8	40.1	45.9	41.7	51.9
二甲苯 ^③					
美 国	251.9	259.7	269.2	263.3	265.1
日 本	157.0	176.7	198.8	249.8	265.1
法 国	11.4	12.9	22.4	15.9	
德 国 ^②	54.0	50.0	58.8	61.1	58.4

① 仅为石油苯产量。

② 指原联邦德国。

③ 包括各种异构体。

(0.5万吨)的乙烯装置，到1970年乙烯的实际产量为1.51万吨。

我国在七十年代先后建成了几套大型乙烯装置，于八十年代中期乙烯产量有了大幅度的增长，丙烯从无到有，丁二烯由1965年的1.08万吨到1984年的14.13万吨，增长了近13倍之多。经过三十多年的历程，目前我国的石油化工基本上形成了完整的、具有相当规模的工业体系，已成为我国国民经济的重要部门，也是国家财政的重要支柱之一。我国三

烯和三苯的生产统计如下各表所示（表1-3、表1-4）。

表 1-3 我国三烯的产量(万吨)

年	乙 烯	丙 烯	丁二烯	年	乙 烯	丙 烯	丁二烯
1976	13.35	9.61	4.99	1983	65.37	37.28	13.71
1977	30.27	16.58	7.05	1984	64.79	36.75	14.13
1978	38.03	20.49	8.45	1985	65.21	40.71	14.24
1979	43.49	22.49	10.24	1986	69.52	44.24	14.53
1980	48.99	25.07	10.59	1987	93.72	56.81	18.09
1981	50.48	27.62	10.40	1988	123.21	70.83	21.18
1982	56.49	31.42	11.06	1989	139.30	79.75	22.99

表 1-4 我国三苯产量(万吨)

年	纯 苯	甲 苯	二甲苯	年	纯 苯	甲 苯	二甲苯
1976	21.08	13.52	7.85	1983	42.50	18.13	10.40
1977	22.51	15.17	8.84	1984	41.61	18.36	12.83
1978	31.92	19.86	11.80	1985	43.29	21.29	25.71
1979	33.92	19.68	11.55	1986	45.60	23.67	28.11
1980	35.99	17.72	9.56	1987	49.36	17.94	26.50
1981	35.17	15.24	8.59	1988	57.08	18.54	44.48
1982	39.31	17.43	10.04	1989	58.59	16.88	38.02

由表1-3和表1-4可以看出，我国近五年乙烯产量又有了很大的增长，1989年的乙烯产量相当于1984年的2.15倍，丙烯为2.17倍，丁二烯为1.63倍。随着三烯产量的增加，三苯产量也相应增长了；1984年苯、甲苯和二甲苯的产量分别为

41.61万吨、18.36万吨和12.83万吨，到1989年则分别达到了58.59、16.88、和38.02万吨，其中二甲苯的产量增长的最快。二甲苯产量增长幅度较大与我国大力发展聚酯生产有很大关系。甲苯产量的变化是一个较复杂的问题，主要在于甲苯本身的用途尚不太广，价格也不尽合理。在生产中由于多种原因，使甲苯转化为其它产品，如渗入汽油，结果使甲苯产量很不稳定。

由于石油化工有机原料工业的发展，同样也促进了我国有机合成工业的发展，如表1-5、1-6。

表 1-5 我国合成材料产量(万吨)

年	塑料 ^①	合成橡胶 ^②	合成纤维 ^③	年	塑料	合成橡胶	合成纤维
1980	89.8	12.29		1986	131.9	18.84	83.07
1981	91.6	12.47		1987	152.7	21.88	
1982	100.3	13.60		1988	190.5	25.76	112.47
1983	112.1	16.87	40.20	1989	205.7	29.22	128.22
1984	177.9	17.41	57.58	1990	228.89	31.74	143.18
1985	123.3	18.11	77.06				

① 塑料包括聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂；

② 合成橡胶包括丁苯、顺丁、氯丁和丁腈橡胶；

③ 合成纤维包括锦纶、涤纶、腈纶、丙纶和氯纶。

由表1-5、1-6可以看出，十年中我国主要塑料产量增长了1.29倍，合成橡胶增加了1.37倍，合成纤维在七年中增加了2.19倍。主要有机合成产品如苯酚十年中增加了1.02倍，合成酒精增加了2.78倍，乙二醇增加的更多，达到了原产量的4.49倍。石油化工原料合成的产品很多，如乙烯系列、丙烯系列、碳四系列、丁二烯系列（包括正丁烯和异丁烯）、

表 1-6 我国主要有机合成产品产量(万吨)

年	苯 酚	乙 醇 (合成)	乙二醇	年	苯 酚	乙 醇 (合成)	乙二醇
1980	5.88	2.66	4.93	1986	8.31	7.89	8.17
1981	6.08	2.33	6.78	1987	9.53	9.53	10.33
1982	6.46	3.17	8.75	1988	11.53	9.30	20.53
1983	7.40	9.32	8.01	1989	11.87	10.06	22.16
1984	7.53	8.75	8.88	1990	10.69	10.02	28.42
1985	7.92	7.19	9.57				

三苯系列和其它系列（包括甲烷、C₅、C₉、轻质燃料油和重质燃料油）。

1. 乙烯系列 乙烯在石油化工有机原料中是用途最广的产品之一。乙烯可直接聚合生产聚乙烯，也可进行氧化、水合、氯化、烷基化等反应，生产不同的产品。乙烯主要用于生产聚乙烯。如美国在1987年，用于生产各种不同聚乙烯（LDPE、LLDPE和HDPE）的乙烯量占其全年乙烯总产量的50.7%，日本占48.0%，西欧占54%。其次是生产环氧乙烷，所用乙烯占总乙烯产量，在美国为14.2%、日本和西欧均为10%。再其次是生产二氯乙烷，所用乙烯占总乙烯产量，美国为12.9%、日本为17%、西欧为19%。在我国按现有聚乙烯和乙二醇的产量推算，也可得出近似的数据。以1989年为例，全国乙烯产量为139.57万吨，聚乙烯为76.41万吨，按每吨聚乙烯消耗1.04吨乙烯计，则需乙烯79.47万吨，占全国乙烯产量的56.94%。同样可计算出生产乙二醇的乙烯用量占乙烯总产量的百分比，为11.75%，与国外差不多。乙