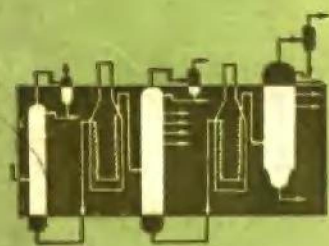


石油化工工艺

上海化学工业专科学校



上海科学技术出版社

石油化工工艺

上海化学工业专科学校

上海科学技术出版社

石油化工工艺

上海化学工业专科学校

上海科学技术出版社

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 江苏丹阳印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张12 字数287,000

1978年5月第1版 1981年4月第2次印刷

印数: 15,001—19,000

书号: 15119·1931 定价: 1.25元

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国的石油化学工业正在迅速地发展。为了适应石油化工战线上广大工人群众和工人大学学员对石油化工工艺等方面书籍的迫切要求，我们在石油化工专业教学的基础上，编写了这本《石油化工工艺》。

本书介绍了石油烃类的裂解、裂解气的分离和某些重要的有机原料制造过程，选择了一些比较先进的具有代表性的工业化方法。文字力求通俗易懂。

本书为学习石油化工工艺过程提供了一些素材，可供工人大学作为教材并可供石油化工战线广大工人群众自学使用。

本书编写时，承上海石油化工一厂、上海石油化工二厂、上海合成橡胶厂、上海高桥化工厂、上海溶剂厂、上海燎原化工厂、上海试剂一厂、上海化工设计院、上海吴淞化工厂等提供大量资料和提出修改意见。由于我们水平不高及实践不够，一定有很多错误和缺点，希望同志们在使用过程中随时给我们提出宝贵的意见。

上海化学工业专科学校
《石油化工工艺》编写组

绪 论

以石油或天然气作为原料生产化工产品的工业,称作石油化学工业,简称为石油化工。

石油化工的产品品种多达数千种,但主要产品只有上百种。按其性质可分为两大类,即:有机原料和合成材料。

有机原料产品亦有上千种,例如:酒精、醋酸、丙酮、甲醇、甘油、环氧乙烷、乙二醇……等。用它们来制造医药、农药、炸药、合成洗涤剂、涂料、染料和香料等种类繁多的化工产品。

合成材料是随着石油化工的建立而迅速发展起来的新型化工产品。我们常说的三大合成材料是指塑料、合成纤维和合成橡胶。

石油和天然气原料首先需要通过裂解、分离等化学工艺手段,来生产出乙烯、丙烯、丁烯(丁二烯)、苯、甲苯、二甲苯、乙炔和萘等基本有机原料,然后,在这“三烯、三苯、一炔、一萘”的基础上,进一步加工,获得各种有机产品和合成材料。

对于石油化工的原料,主要生产过程和产品的关系,大致如图1所示。

石油化工主要产品之一——塑料,用途极为广泛。在机械、电器、汽车及建筑等工业部门中使用塑料,可以代替大量的钢材、有色金属和木材。塑料还可以制成各种机器零部件,具有耐磨、耐腐蚀和自润滑等很好的机械性能,易加工成型,并且转动时没有噪音。

塑料薄膜可用于农业育秧和覆盖蔬菜。

比铝还轻、比钢还硬的增强塑料,已在航空和宇宙航行中广泛使用。

石油化工的另一个主要产品——合成纤维,可用来代替棉、毛、丝、麻等天然纤维,并且通过改性、混纺等技术措施,使其性能更臻完善。合成纤维还具有耐磨、耐酸、耐碱、轻质保暖、经洗耐穿、不易皱、不吸水等等特殊性能,为天然纤维所

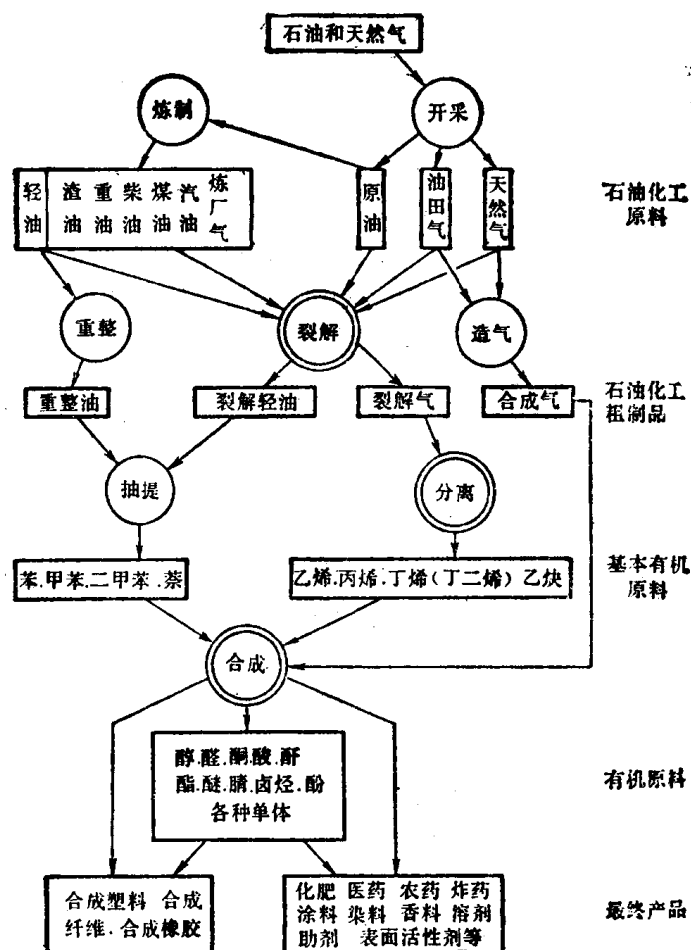


图1 石油化工原料、主要生产过程和产品的概要

不及，因此广泛应用于工业、交通、农、林、渔业等部门。合成纤维的优良性能在军用方面也有很大价值。

再有一个石油化工主要产品——合成橡胶，是一种重要的战略物资。橡胶可以来自天然橡胶和合成橡胶。但是，天然橡胶的生产受自然条件的限制，生产效率也不高，并且合成橡胶还具有某些特殊的性能，例如：耐油、耐磨、耐高温、耐低温、气密性好等，都是天然橡胶所不及的。特别是在现代尖端科学技术的发展方面，更需要大量不同性能的特殊橡胶。

石油化工产品还进入了合成氨、合成洗涤剂、表面活性剂、人造木材、合成纸张、人造皮革、医药、炸药、染料、涂料、有机溶剂、助剂等等许多领域。

总之，石油化工已经和农业、轻工业、重工业、国防工业以及人民生活等许多方面建立了十分密切的关系，在国民经济中发挥着十分重要的作用。

最早，人们是从农林副产品通过“发酵”、“干馏”等方法获得若干重要的有机化工原料。如：糖类发酵制取酒精；木材干馏取得丙酮、醋酸等。但是，农林副产品体积大，运输不便，季节性很强，又比较分散，有些还与食用和饲料用途有矛盾，所以农林副产品不能作为有机化工原料的主要资源。

因此，有机化工原料资源逐步转向储藏丰富、分布很广的煤。用炼焦的方法可以从煤中制取焦炭、煤气、氨、煤焦油等。焦炭是钢铁工业的重要原料，焦炭还能制取电石，而电石乙炔是一种极为重要的有机化工原料。人们还从煤焦油中提炼出丰富的芳烃，如：苯、甲苯、萘等。但是，以煤为主要资源也存在很多缺点，如：煤的利用率不高，开采运输较复杂，煤化工的发展常常受到钢铁工业发展的牵制等，尚不能满足有机化工原料在量、质和品种方面的要求。这样尽管在以煤为原料的煤化学工业蓬勃发展的时期，以石油、天然气为原料制取基本有机原料产品的工业就开始出现了。

1918年，首次使用炼制汽油时的副产物丙烯与水加成，合成了有机溶剂异丙醇。不久以后，发现将石油经过700~800°C的高温处理，可生成大量乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯以及苯、甲苯和二甲苯。到五十年代初，石油化工引起了世界各国的普遍注意，甚至一些不产、少产石油和天然气的资本主义国家也大量掠夺发展中国家的石油资源，竞相发展石油化工。到六十年代末，一些主要的资本主义国家都已从煤系原料转向石油系原料，使石油化工和三大合成材料融为一体。

由于石油和天然气的开采和输送比较方便，生产易于连续化和自动化。它们还很少含有灰分、杂质，不但原料利用率高，而且综合利用率也很高。石油和天然气加工的原料用于三大合成，成本比其他来源的原料低。因此，采用石油和天然气为原料，是有机化学工业的一个很大发展。

世界上石油和天然气的资源非常丰富，虽然目前有机化工产品的产量已经非常之大，但是，就世界范围来说，用作化工原料的石油还只占其开采总量的很小一部分(约5%)，可见石油化工仍将有广阔的发展前途。

目 录

绪论	3
第一章 石油烃的裂解	5
第一节 石油化工的裂解原料	5
第二节 烃类热裂解反应	10
第三节 转化率、产率、收率的计算	14
第四节 裂解工艺过程操作条件	17
第五节 烃类热裂解的工艺方法	20
第六节 蓄热炉裂解和砂子炉裂解	31
第七节 含油污水处理	34
第二章 石油裂解气分离	36
第一节 裂解气的预处理	39
第二节 制冷	47
第三节 深冷分离	51
第四节 油吸收法分离	63
第三章 乙烯系产品	67
第一节 乙醛	68
第二节 醋酸	76
第三节 醋酸乙烯	83
第四节 氯乙烯	93
第五节 乙苯、苯乙烯	103
第六节 环氧乙烷、乙二醇	113
第四章 丙烯系产品	120
第一节 丙烯腈	121
第二节 丙烯氨氧化法生产丙烯腈	123
第三节 异丙苯、苯酚、丙酮	134
第四节 正丁醇	142
第五章 丁二烯的分离与制取	148
第一节 碳四馏分的组成及利用	148
第二节 乙腈法碳四抽提丁二烯	150
第三节 丁烯氧化脱氢制丁二烯	155
第六章 石油芳烃	160
第一节 石油芳烃的制备	162
第二节 石油芳烃的分离	169
第三节 对二甲苯的制备	174

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国的石油化学工业正在迅速地发展。为了适应石油化工战线上广大工人群众和工人大学学员对石油化工工艺等方面书籍的迫切要求，我们在石油化工专业教学的基础上，编写了这本《石油化工工艺》。

本书介绍了石油烃类的裂解、裂解气的分离和某些重要的有机原料制造过程，选择了一些比较先进的具有代表性的工业化方法。文字力求通俗易懂。

本书为学习石油化工工艺过程提供了一些素材，可供工人大学作为教材并可供石油化工战线广大工人群众自学使用。

本书编写时，承上海石油化工一厂、上海石油化工二厂、上海合成橡胶厂、上海高桥化工厂、上海溶剂厂、上海燎原化工厂、上海试剂一厂、上海化工设计院、上海吴淞化工厂等提供大量资料和提出修改意见。由于我们水平不高及实践不够，一定有很多错误和缺点，希望同志们在使用过程中随时给我们提出宝贵的意见。

上海化学工业专科学校
《石油化工工艺》编写组

目 录

绪论	3
第一章 石油烃的裂解	5
第一节 石油化工的裂解原料	5
第二节 烃类热裂解反应	10
第三节 转化率、产率、收率的计算	14
第四节 裂解工艺过程操作条件	17
第五节 烃类热裂解的工艺方法	20
第六节 蓄热炉裂解和砂子炉裂解	31
第七节 含油污水处理	34
第二章 石油裂解气分离	36
第一节 裂解气的预处理	39
第二节 制冷	47
第三节 深冷分离	51
第四节 油吸收法分离	63
第三章 乙烯系产品	67
第一节 乙醛	68
第二节 醋酸	76
第三节 醋酸乙烯	83
第四节 氯乙烯	93
第五节 乙苯、苯乙烯	103
第六节 环氧乙烷、乙二醇	113
第四章 丙烯系产品	120
第一节 丙烯腈	121
第二节 丙烯氨氧化法生产丙烯腈	123
第三节 异丙苯、苯酚、丙酮	134
第四节 正丁醇	142
第五章 丁二烯的分离与制取	148
第一节 碳四馏分的组成及利用	148
第二节 乙腈法碳四抽提丁二烯	150
第三节 丁烯氧化脱氢制丁二烯	155
第六章 石油芳烃	160
第一节 石油芳烃的制备	162
第二节 石油芳烃的分离	169
第三节 对二甲苯的制备	174

绪 论

以石油或天然气作为原料生产化工产品的工业,称作石油化学工业,简称为石油化工。

石油化工的产品品种多达数千种,但主要产品只有上百种。按其性质可分为两大类,即:有机原料和合成材料。

有机原料产品亦有上千种,例如:酒精、醋酸、丙酮、甲醇、甘油、环氧乙烷、乙二醇……等。用它们来制造医药、农药、炸药、合成洗涤剂、涂料、染料和香料等种类繁多的化工产品。

合成材料是随着石油化工的建立而迅速发展起来的新型化工产品。我们常说的三大合成材料是指塑料、合成纤维和合成橡胶。

石油和天然气原料首先需要通过裂解、分离等化学工艺手段,来生产出乙烯、丙烯、丁烯(丁二烯)、苯、甲苯、二甲苯、乙炔和萘等基本有机原料,然后,在这“三烯、三苯、一炔、一萘”的基础上,进一步加工,获得各种有机产品和合成材料。

对于石油化工的原料,主要生产过程和产品的关系,大致如图1所示。

石油化工主要产品之一——塑料,用途极为广泛。在机械、电器、汽车及建筑等工业部门中使用塑料,可以代替大量的钢材、有色金属和木材。塑料还可以制成各种机器零部件,具有耐磨、耐腐蚀和自润滑等很好的机械性能,易加工成型,并且转动时没有噪音。

塑料薄膜可用于农业育秧和覆盖蔬菜。

比铝还轻、比钢还硬的增强塑料,已在航空和宇宙航行中广泛使用。

石油化工的另一个主要产品——合成纤维,可用来代替棉、毛、丝、麻等天然纤维,并且通过改性、混纺等技术措施,使其性能更臻完善。合成纤维还具有耐磨、耐酸、耐碱、轻质保暖、经洗耐穿、不易皱、不吸水等等特殊性能,为天然纤维所

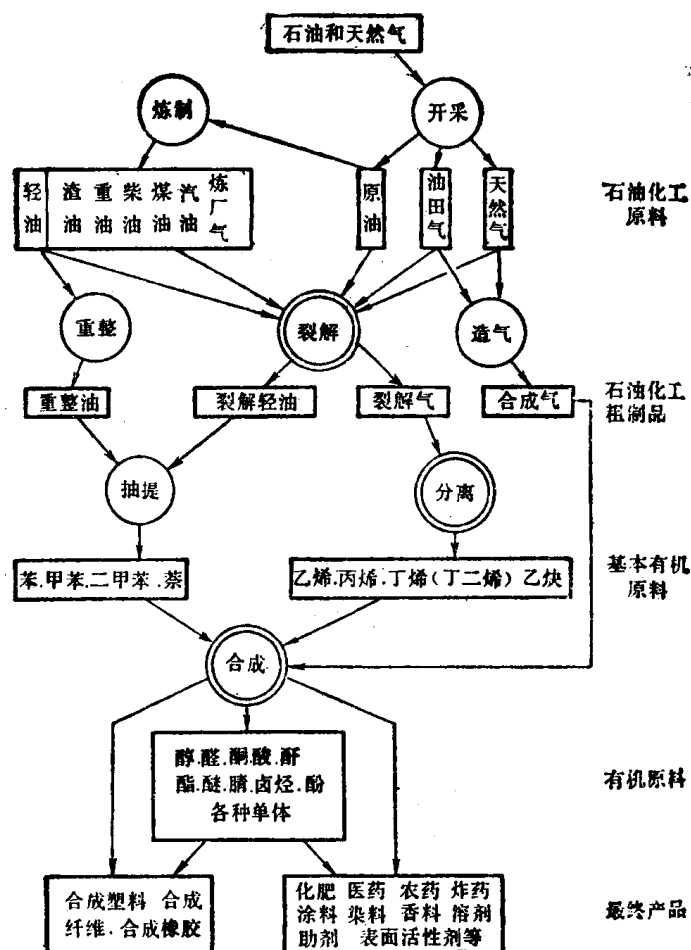


图1 石油化工原料、主要生产过程和产品的概要

不及，因此广泛应用于工业、交通、农、林、渔业等部门。合成纤维的优良性能在军用方面也有很大价值。

再有一个石油化工主要产品——合成橡胶，是一种重要的战略物资。橡胶可以来自天然橡胶和合成橡胶。但是，天然橡胶的生产受自然条件的限制，生产效率也不高，并且合成橡胶还具有某些特殊的性能，例如：耐油、耐磨、耐高温、耐低温、气密性好等，都是天然橡胶所不及的。特别是在现代尖端科学技术的发展方面，更需要大量不同性能的特殊橡胶。

石油化工产品还进入了合成氨、合成洗涤剂、表面活性剂、人造木材、合成纸张、人造皮革、医药、炸药、染料、涂料、有机溶剂、助剂等等许多领域。

总之，石油化工已经和农业、轻工业、重工业、国防工业以及人民生活等许多方面建立了十分密切的关系，在国民经济中发挥着十分重要的作用。

最早，人们是从农林副产品通过“发酵”、“干馏”等方法获得若干重要的有机化工原料。如：糖类发酵制取酒精；木材干馏取得丙酮、醋酸等。但是，农林副产品体积大，运输不便，季节性很强，又比较分散，有些还与食用和饲料用途有矛盾，所以农林副产品不能作为有机化工原料的主要资源。

因此，有机化工原料资源逐步转向储藏丰富、分布很广的煤。用炼焦的方法可以从煤中制取焦炭、煤气、氨、煤焦油等。焦炭是钢铁工业的重要原料，焦炭还能制取电石，而电石乙炔是一种极为重要的有机化工原料。人们还从煤焦油中提炼出丰富的芳烃，如：苯、甲苯、萘等。但是，以煤为主要资源也存在很多缺点，如：煤的利用率不高，开采运输较复杂，煤化工的发展常常受到钢铁工业发展的牵制等，尚不能满足有机化工原料在量、质和品种方面的要求。这样尽管在以煤为原料的煤化学工业蓬勃发展的时期，以石油、天然气为原料制取基本有机原料产品的工业就开始出现了。

1918年，首次使用炼制汽油时的副产物丙烯与水加成，合成了有机溶剂异丙醇。不久以后，发现将石油经过700~800°C的高温处理，可生成大量乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯以及苯、甲苯和二甲苯。到五十年代初，石油化工引起了世界各国的普遍注意，甚至一些不产、少产石油和天然气的资本主义国家也大量掠夺发展中国家的石油资源，竞相发展石油化工。到六十年代末，一些主要的资本主义国家都已从煤系原料转向石油系原料，使石油化工和三大合成材料融为一体。

由于石油和天然气的开采和输送比较方便，生产易于连续化和自动化。它们还很少含有灰分、杂质，不但原料利用率高，而且综合利用率也很高。石油和天然气加工的原料用于三大合成，成本比其他来源的原料低。因此，采用石油和天然气为原料，是有机化学工业的一个很大发展。

世界上石油和天然气的资源非常丰富，虽然目前有机化工产品的产量已经非常之大，但是，就世界范围来说，用作化工原料的石油还只占其开采总量的很小一部分(约5%)，可见石油化工仍将有广阔的发展前途。

第一章 石油烃的裂解

在石油化学工业中,我们不能不指出:三烯、三苯、一炔、一萘(乙烯、丙烯、丁烯或丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙炔、萘)是占有特殊重要地位的几种最主要的基本有机原料。成千上万种石油化工产品,追根寻源多数是由上述几种化合物为基础制造出来的,因此这些原料的需求量很大。然而,这些基本有机原料,如低级烯烃类,并不天然存在于自然界中,石油和天然气里也不含有这些烃类。至于苯和萘类化合物,自然界也存在不多,远远满足不了需要。因此,这些低级烯烃除了部分由炼焦厂和炼油厂获得外,更多的要在石油化工厂内靠裂解石油烃类的方法来制取。这就使得石油烃类的裂解显得十分重要。

裂解就是使石油系的烃类原料在高温等条件下,发生碳链断裂或脱氢的反应,生成低级烯烃的过程。因此在整个石油化工生产中,裂解过程是个头,也是石油化工产品制造的原料制取部分。

第一节 石油化工的裂解原料

石油化工的裂解原料是石油及其加工产品和天然气。以原料的物理状态分,大致为两类:液态烃(主要含五个碳原子和五个以上碳原子的化合物)和气态烃(主要含四个碳原子及低于四个碳原子的化合物)。

一、液态烃

液态烃是指原油和原油加工制得的各种液态油品,如:汽油、煤油、柴油、重油等。

从油田开采出来未经加工的石油称为原油。原油一般为褐红色至黑色的粘稠液体,具有特殊气味。比水轻,比重为0.75~1.0,不溶于水。其化学组成的基本元素是碳、氢及少量的氧、硫、氮。碳元素占83~87%左右,氢约占11~14%,氧、硫、氮共约占1%。碳和氢以多达数百种不同结构的烷烃、环烷烃、芳香烃的形式存在(但无烯烃、炔烃存在)。氧、硫、氮则构成环烷酸、酚、噻吩、硫醇、硫醚、硫化氢、含氮有机物及二氧化碳和氮气等。原油是一个由多种碳氢化合物组成的复杂混合物,主要由液体烃类组成,并含有一些固体烃和呈溶解状态的气态烃。在开采中还混入一些水分、泥沙和盐分。

不同产区所得的原油的物理性质和化学组分亦不同。根据原油所含的主要碳氢化合物类别可分为石蜡基石油、环烷基石油、芳香基石油以及混合基石油,我国所产的石油大多数属于石蜡基石油。著名的大庆原油属低硫、低胶质、高石蜡烃类型石油,含有较多的高级直链烷烃。表1-1即为大庆原油的物化性质。

原油一般不直接利用,而经过各种加工方法,将原油按照沸点范围切割成不同的馏分,俗称油品。如:汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡、凡士林、沥青等石油产品。原油加工成各类石油产品的过程,叫做石油加工或石油炼制,简称“炼油”。

表 1-1 大庆原油物化性质

项 目		数 据	项 目		数 据
比 重	d_4^{20}	0.8615	馏 程	至 140℃ 时馏分量	5%
	d_4^{30}	0.8400		至 160℃ 时馏分量	8%
粘 度	运动粘度 (50℃)	23.79 厘沲		至 180℃ 时馏分量	10%
	恩氏粘度 (50℃)	3.41°E		至 200℃ 时馏分量	12%
凝 固 点		23℃		至 220℃ 时馏分量	15%
闪 点(开口)		38℃		至 240℃ 时馏分量	16%
含 蜡 量	蒸 馏 法	17.9% <small>熔点 51~52℃</small>		至 260℃ 时馏分量	18%
	吸 附 法	28.7% <small>熔点 19.51℃</small>		至 280℃ 时馏分量	21%
元 素 分 析	碳 (C)	85.74%		至 300℃ 时馏分量	25%
	氢 (H)	13.31%		胶 质(硅胶法)	15.9%
	硫 (S)	0.11%	沥 青 质	0.98%	
分 子 量(平均)		300	残 炭(康克拉法)	3.1%	
馏 程	初 馏 点	79℃	水 分	6.6%	
	至 100℃ 时馏分量	1%	盐 分(NaCl)	133 毫克/升	
	至 120℃ 时馏分量	3%	灰 分	0.02%	

石油炼制主要包括“蒸馏”“催化裂化”、“加氢精制”、“焦化”、“催化重整”、“脱蜡”、“溶剂抽提”等几项工艺过程。

原油蒸馏是利用原油中所含各组分沸点的不同,以物理方法进行加工分离的工艺手段。鉴于石油所含的烃类化合物种类繁多,而且很多是结构相似,性质相近,难以精细地一一分开,同时燃料工业、机械工业方面也无此严格要求,因此原油蒸馏通常是先后通过常压蒸馏和减压蒸馏把原油切割成若干不同馏程(沸点范围)的馏分。根据各馏分的特性,分别用于航空燃料、动力燃料、溶剂、洗涤剂、润滑剂及化工原料等方面,达到各尽其用,提高综合利用价值。

表 1-2 为按照沸点范围(沸程)划分的各类产品的基本组成和主要用途,世界各国和不同部门对油品沸程的划分也略有不同。

常压蒸馏又称直馏(直接蒸馏),是在常压和 300~400℃ 以下进行的。在常压蒸馏塔的不同高度分别取出汽油、煤油、柴油等油品,塔底蒸余组分为重油。重油中含重柴油、润滑油、沥青等高沸点组分,要在常压下继续蒸出这些油品,必须采用更高温度,但在 350~400℃ 以上时,这些组分会发生碳化分解而破坏,严重影响油品质量。因此,人们利用的物质的沸点随外界压力下降而下降的规律,将常压重油于负压和 380~400℃ 的温度下进行减压蒸馏,这样不仅防止了破坏反应,且降低了热能消耗,加快蒸馏速度。

原油常减压蒸馏流程如图 1-1 所示。

原油与各种成品油换热,升到 220~240℃ 进入初馏塔 1,塔顶温度控制 140℃,蒸出物经冷凝分离,得“原油拔顶气”和“轻汽油”。初馏塔塔底油送常压加热炉 2,加热至 360~370℃ 后送入常压塔 3,塔顶温度根据原料情况和产品要求控制在 150~200℃,得重汽油。轻汽油

表 1-2 各类产品的沸点范围

产 品	沸点范围	大致组成	用 途
石 油 气	40℃以下	C ₁ ~C ₄	燃料、化工原料
粗 汽 油	石 油 醚	40~60℃	溶剂
	汽 油	60~205℃	内燃机燃料、溶剂
煤 油	溶 剂 油	150~200℃	溶剂(溶解橡胶、油漆等)
	航 空 煤 油	145~245℃	喷气式飞机燃料油
柴 油	煤 油	160~310℃	点灯、燃料、工业洗涤油
	柴 油	180~350℃	柴油机燃料
机 械 油	350℃以上	C ₁₈ ~C ₂₀	机械润滑
凡 士 林	350℃以上	C ₁₈ ~C ₂₂	制药、防锈涂料
石 蜡	350℃以上	C ₂₀ ~C ₃₄	制皂、制蜡烛、蜡纸、脂肪酸、造型等
燃 料 油	350℃以上		船用燃料、锅炉燃料
沥 青	350℃以上		防腐绝缘材料、铺路及建筑材料
石 油 焦			制电石、石炭精棒,用于冶金工业

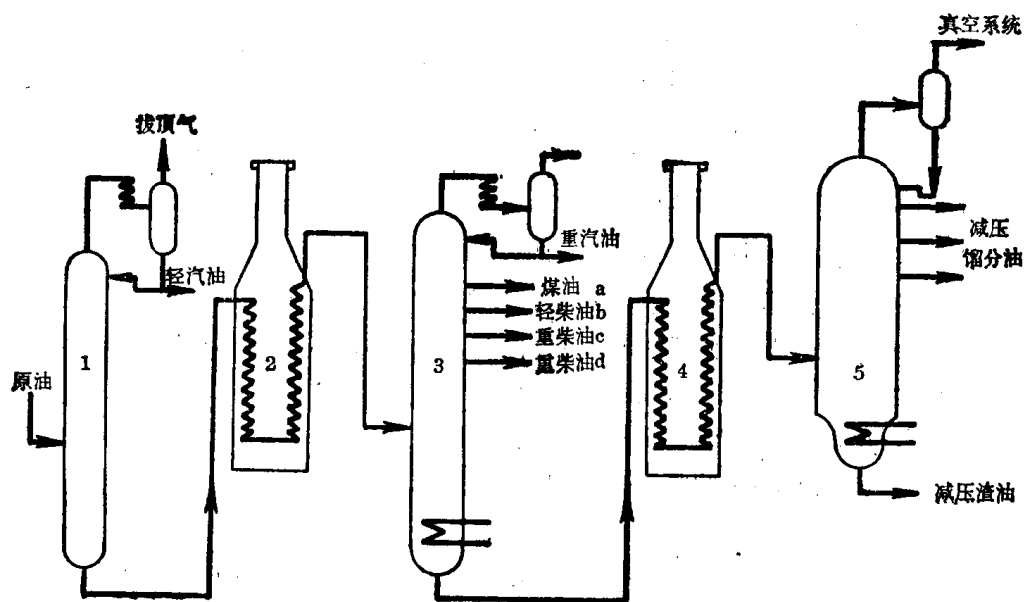


图 1-1 原油常减压蒸馏流程示意图

a——常压一线; b——常压二线; c——常压三线; d——常压四线;
1—初馏塔; 2—常压加热炉; 3—常压塔; 4—减压加热炉; 5—减压塔

和重汽油的馏程为 38~140℃ 左右,亦称“直馏汽油”,国外称为“石脑油”。它是石油化工中裂解生产低级烯烃的很好原料,经过重整处理,还可制取石油芳烃和得到高级汽油。直馏汽油一般仅占原油的 10% 左右。煤柴油占原油 25% 左右,作为裂解原料有很大意义。这些煤柴油作为常压塔侧线馏分引出。常压塔塔底重组分送入减压炉 4,加热到 380~400℃ 入减压塔 5,塔顶维持 700 毫米汞柱左右的真空度,由侧线分出柴油、变压器油、含蜡油等减压馏分

油。

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”也可用作炼油厂的裂化原料和石油化工厂裂解制取烯烃的原料。

减压塔塔底为减压的渣油,可作锅炉燃料,还可进一步分离出高粘度润滑油和地蜡,或氧化得石油沥青,焦化得石油焦,并副产气态烃、汽油、柴油等。

作为裂解原料的液态烃,除上述的直馏汽油、煤柴油、常减压馏分油可作为裂解的原料外,催化重整获得的“抽余油”和“拔头油”也是很好的裂解原料。原油闪蒸脱去一部分高沸残渣所得的“原油闪蒸油”和蒸馏获得的重油,也可以作为某种特定裂解反应器使用的裂解原料。

二、气态烃

气态烃是指天然气、油田气和炼厂气。

1. 天然气:蕴藏在地层内的,从有气无油的气井中开采出的可燃性气体,称为天然气。它是低分子量烷烃的混合物,也含有一些氮气、二氧化碳、硫化氢等杂质气体。天然气按其烷烃的成分不同有干性天然气和湿性天然气之分。干性天然气主要成分为甲烷,通常含甲烷80~90%,个别甚至达99.8%。因它较难液化,故称干性天然气,亦称干气。它可以作燃料,也可作化工原料。湿性天然气含有较多的乙烷、丙烷、和丁烷,在加压降温的情况下较易液化,故称湿性天然气,亦称湿气。湿气中的乙烷、丙烷、丁烷,可裂解制乙烯、丙烯,因此是裂解的原料,也可作燃料或用来制取凝聚汽油。

2. 油田气:油田气又称油田伴生气,是伴随着石油从油井中开采出来的一种天然气,其组成与湿气相仿。每开采一吨石油,约可获得五十立方米或更多的油田气。

3. 炼厂气:炼厂气是石油炼制加工过程(如:常减压蒸馏、热裂化、催化裂化、催化重整、焦化等)中副产气体的总称。主要是碳四以下烯烃和烷烃、氢气和其他杂质气体,其组成与数量因炼油厂的产品和工艺不同而变化。炼厂气是裂解制低级烯烃的重要原料之一。

在常减压蒸馏中获得的原油拔顶气中,约含2~4%的乙烷,30%的 C_3 ,50%的 C_4 ,16~18%的 C_5 及少量 C_6 以上组分。它是裂解的优良原料。

由于交通事业的迅速发展和其他方面的需求,使原油直接蒸馏所得的汽油、煤油等的供应,在数量、质量上不能满足需要。矛盾推动着事物的发展,产生了石油裂化。石油裂化就是将常压蒸馏所得石油馏分(如:重柴油、重油、减压馏分油)通过化学加工,使其中所含的直链烃类断裂为较短的碳链分子,生产出汽油、煤油和柴油的过程。这样就提高了汽油、煤油、柴油的产率。

裂化过程的实施,有单独通过加热完成和在有催化剂存在下进行的两种工艺方法,前者称为热裂化,后者称为催化裂化。在裂化过程中,可以副产10~20%的深度裂化气态产品,这就是热裂化气和催化裂化气。主要由 C_1 ~ C_4 的烃类和氢气组成,并含有较多的低级烯烃,为裂解的优良原料。表1-3为热裂化气组成一例。

通过裂化,原油的汽油产率可大幅度提高,汽油的辛烷值*也有很大提高。

* 辛烷值——是一种衡量汽油作为动力燃料时抗爆震性能的指标。规定正庚烷的辛烷值为零,异辛烷的辛烷值为100,在正庚烷和异辛烷的混合物中,异辛烷的百分率叫做该混合物的辛烷值。各种汽油的辛烷值,是把它们在汽油机中燃烧时的爆震程度与上述正庚烷与异辛烷的混合物比较而得,并非说汽油就是正庚烷和异辛烷的混合物。辛烷值越高,抗爆性能越大,汽油质量越好。

表 1-3 蒸裂化气组成一例

组 分	体 积 (%)	组 分	体 积 (%)
CH ₄ 、H ₂	9.42	C ₃ H ₈	24.75
C ₂ H ₆	8.91	C ₄ H ₁₀	8.91
C ₃ H ₆	27.24	C ₄ H ₁₀	4.94
C ₃ H ₈	15.83		

催化重整一般有两个目的：一是提高汽油的辛烷值，制取高级汽油的高辛烷值掺和组分；二是制取芳烃。

催化重整是将适当的石油馏分，在贵金属催化剂(铂、铑、铈、铱等)的作用下，进行碳架结构的重新调整——重整。最常用的催化剂为铂，故亦称为“铂重整”。为强化重整过程，增加芳烃收率，近年来发展了铂-铈、铂-铱等两种以上金属的多元重整。

重整通常选取沸程为 60~200℃ 的汽油馏分作原料油，这一范围内含 C₆~C₈ 较多。超过 200℃ 的馏分能使催化剂迅速积焦炭而失去活性。原料油中所含的砷、铅、钼、汞、硫、氮、水分，能使催化剂中毒，应先除去。

重整可在 10~45 大气压、400~550℃ 之间进行，所得产物为重整油，其中含芳烃 30~50%，改进的催化剂可达 80%。重整油经抽提芳烃后剩下的一部分沸程为 50~144℃ 的残油称为抽余油。以石油直馏馏分为重整原料时，同时可得到一部分沸点在 60℃ 以下的轻组分，称为拔头油，主要是 C₂ 烃类以及少量气态烃。这些气态烃也可以作裂解原料。

三、裂解原料路线的选择

石油化工的原料，若按沸点的高低，即所谓的轻重来分，由低到高大致有三类：

气态烃 如：炼厂气、油田气、天然气。

轻质油品 如：拔头油、抽余油、直馏汽油。

重质油品 如：原油、重油、渣油。

煤油、柴油是介于轻质油与重质油之间的油品。

每生产一吨石油化工产品，要消耗 3~5 吨石油系原料。原料费用在生产成本中所占比重颇大，但原料路线的选择是一个复杂的问题，是由各方面因素所决定的，不能只从降低成本单方面看。选择裂解原料，除应考虑原料价格、产品成本外，还必须考虑国民经济计划、资源开发、综合利用、炼制加工水平、储运条件等情况，以及产品的生产规模、质量要求、技术状况和地区因素等等。要进行全面分析，综合研究，方可得到多快好省的合理方案。

当某地区石油加工能力比较强，加工深度深，炼油厂规模大，布局集中，因而炼厂气来源丰富、稳定或者油田气、天然气资源丰富，则可就近建造石油化工厂，以气态烃为主要裂解原料。

如该地区比较缺乏石油、天然气资源，附近的炼油厂规模较小、布局分散，加工深度浅，需考虑到运输等问题，则可采用轻油或轻柴油的原料路线。轻油贮运方便，裂解制乙烯得率高，并有许多有价值的副产品，并且轻油裂解技术成熟，投资低廉，发展很快。因此在石油加工能力相对薄弱或石油资源较缺乏的情况下，选择轻油为原料还是较适宜的。

原油裂解技术的优点是可以吃“粗粮”，缺点是技术十分不成熟，基建投资大，乙烯得率低，成本高，操作复杂，维修费用大。为了解决这些问题，虽然提出了几十种工艺方法，但是大多数

至今仍停留在中试和半工业化阶段。而用原油为原料发展石油化工，可以不受炼油工业化的限制，值得继续研究。

我国地大物博，石油和天然气资源极其丰富，我国的石油化工刚刚在发展，我们必须从“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针出发来选择原料路线。对于国外的石油化工发展方式，我们一定要做到“洋为中用”，打破洋框框，走中国自己的工业发展道路。充分利用我国的石油资源，大搞综合利用，因地制宜地选用不同的原料，大中小并举，蓬蓬勃勃地发展我国石油化学工业，为迅速赶上和超过世界先进水平，努力实现四个现代化而努力。

第二节 烃类热裂解反应

在低级不饱和烃，如：乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯等中间，以乙烯为最重要。乙烯是最简单的烯烃，在所有低级烯烃中用途最广、数量最大。通常可用乙烯产量来表示石油化学工业的发展水平和规模。丙烯也是一种用途广泛的烃类，重要的基础原料。乙烯、丙烯均为易燃易爆物质，表 1-4 为乙烯、丙烯的物理性质。

表 1-4 乙烯、丙烯的物理性质

	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	临界温度(°C)	临界压力(大气压)	在空气中的爆炸范围* (体积%)
乙 烯	-169.10	-103.7	9.9	50.48	2.75~28.6
丙 烯	-185.20	-47.7	91.9	45.37	2.0 ~11.1

* 爆炸范围(又称爆炸极限)是指可燃性气体、液体的蒸气或粉尘与空气混合，并达到一定浓度时，遇到明火、电火花或撞击等外界因素，立即发生爆炸性剧烈燃烧分解的现象，可能造成重大事故。为了安全生产，在使用易燃气体时必须严加注意。

爆炸范围用可燃气体在空气中的体积百分数表示。前一个数字为最低的爆炸浓度，称为“爆炸下限”，后一个数字为最高的爆炸浓度，称为“爆炸上限”。

早期，乙烯系由焦炉气、炼厂气分离提取或用乙醇脱水制备，随着石油化工的迅速发展，乙烯生产已被烃类热裂解方法所取代。在用裂解方法制取乙烯的同时，可以联产丙烯、丁烯或丁二烯等。在石油化工中烃类热裂解和随后分离获得乙烯、丙烯等原料的设备统称为乙烯装置。只要对乙烯生产的工艺条件稍加调整，就能改变乙烯与丙烯及其他联产品生成量的比例，因此乙烯生产比较具有典型性。本节将讨论烃类裂解制取乙烯、丙烯的反应机理及其工艺问题。

一、各种烃类的热裂解情况

在高温下，烃类的裂解反应是很复杂的，不仅原料发生反应，而且生成物还会继续反应，同一物质也会发生不同的反应。这些反应包括：脱氢、断链、异构化、脱氢环化、芳构化、脱烷基化、歧化、聚合、脱氢缩合、脱氢交联、碳化等。

在工程中为了简明起见，常把由原料生成乙烯、丙烯的反应称为一次反应，而一次反应生成的乙烯、丙烯继续反应生成各种炔烃、二烯烃、芳烃、环烷烃及焦油以至焦炭的反应称为二次反应。我们应该促使一次反应生成，在适当时机采取措施，中止反应，抑制二次反应，以确保我们能最大程度地获得目的产物。