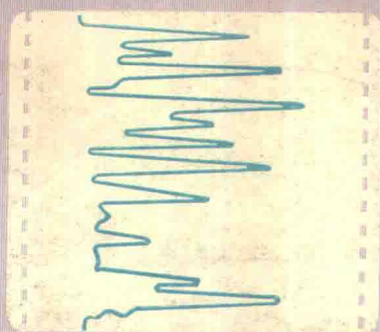




烯烃生产分析

兰州化学工业公司石油化工厂 编著

燃料化学工业出版社

烯 烃 生 产 分 析

兰州化学工业公司石油化工厂 编著

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

这是一本供石油化工战线从事分析工作的广大工人同志阅读的通俗性实用图书。全书共分九章，绝大部分篇幅用于叙述裂解产品和纯烯烃的分析方法，着重于实际操作和应用。为了使车间控制分析人员对工艺过程、车间化验室筹建知识有所了解，本书在第一二章作了扼要介绍。

书末附有烯烃分析常用的物化数据及计算附表，便于在实际工作中查用。

本书亦可供烯烃工厂的设计、工艺、试验研究人员参考之用。

烯 烃 生 产 分 析

兰州化学工业公司石油化工厂 编著

燃料化学工业出版社 出版

〈北京安定门外和平北路16号〉

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 11 $\frac{5}{8}$

字数 255 千字 印数 1—11,500

1974年9月第1版 1974年9月第1次印刷

* * *

书号15063·2031(化-120) 定价 0.93 元

前 言

我国石油化学工业的迅速发展，对分析检验工作提出了更高更新的要求。遵循毛主席关于“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进”的伟大教导，我们在总结多年生产经验的基础上，编写了这本供从事烯烃生产分析人员阅读的实用性图书。本书收入国内外烯烃分析方法共一百余项，基本上可满足生产聚合级乙烯、丙烯检验工作的需要。本书所列举的国内方法，绝大部分是编者亲自使用过的、经过生产实践认为切实可行的方法。在引用国外方法时，也首先注意其可靠性，因为对从事车间控制分析工作人员来说，不可能拿出很多时间再做条件试验，摸索方法的可靠程度。同时在编写过程中注意到不仅要提供方法，而且提出了实际操作中应该注意的事项。而第二章，则主要为新建烯烃工厂的分析人员编写的，提供了一些筹建车间化验室的经验。

本书在编写过程中，曾得到许多兄弟单位的协助和指导，在此表示感谢。

由于我们的水平限制，书中错误讹漏的地方一定很多，欢迎读者批评指正。

编 者 1972.8

目 录

第一章 烯烃生产工艺过程简介	1
第一节 生产烯烃的原料简介	1
第二节 生产烯烃的一般工艺过程	2
一、用炼厂气制取烯烃的工艺过程	3
二、用石油馏分生产烯烃的工艺过程	3
第三节 烃类原料的裂解	4
一、裂解的概念及有关因素	4
二、裂解方法	9
第四节 烯烃的分离与精制	11
第五节 烯烃生产的控制分析	11
第二章 烯烃生产车间化验室装备	15
第一节 车间化验室的一般要求	15
第二节 车间化验室的主要技术装备	18
一、分析天平的选择	19
二、负压真空设备	20
三、色谱仪	22
四、干燥箱	23
五、酸度计	27
六、其他常用的仪器	29
第三节 控制分析常用仪器的使用与维护	31
一、天平的使用规则	31
二、光电比色计和分光光度计的一般使用和维护	33
三、蓄电池的充电	34
四、酸度计的维护	35
五、电子电位差计的使用	38
第三章 烃类气体分析一般技术	43
第一节 烃类气体试样的采取	43

一、采样点的选择	43
二、采样器具	45
三、采样方法	48
四、试样的保存	52
第二节 气量的测定	54
第三节 校正用气体试样的配制	60
一、低压配气法	60
二、常压配气法	63
三、简易配气法	65
第四节 气相色谱一般操作技术	66
一、原理	66
二、气相色谱的基本组成部分	66
三、仪器的准备	76
四、定性定量方法	77
第四章 裂解原料及产物的分析	84
第一节 炼厂气的色谱分析方法	84
第二节 裂解原料油品分析	91
第三节 裂解气密度的测定	92
一、气体密度的计算方法	92
二、比重瓶法	92
三、气体扩散法	95
四、气体密度的连续测定	98
第四节 裂解气的组成分析	100
一、气体体积色谱法	100
二、气相色谱法	106
第五节 裂解气中 $C_5 \sim C_8$ 烃类的分析	131
第六节 裂解产物液相产品的族组成分析	134
第七节 裂解气中微量硫的测定	139
一、铂催化-氢还原法	140
二、氧化法	146
三、硫化氢含量的自动分析	149

第八节 裂解气中微量水分析	151
第五章 乙烯生产过程中的控制分析	158
第一节 微量一氧化碳、二氧化碳的色谱分析方法	158
第二节 微量乙炔的分析	162
一、气相色谱法	162
二、比色法	165
第三节 微量烃类杂质的色谱分析方法	171
第四节 微量非烃杂质的色谱分析方法	174
第五节 微量有机氧化物的测定	177
一、气相色谱法	177
二、微量丙酮的比色法测定	182
三、微量甲醇的比色法测定	184
第六节 原电池法测定微量氧含量	187
第七节 国外纯乙烯分析方法	198
第六章 丙烯生产过程中的分析检验	207
第一节 纯丙烯中微量丙二烯、甲基乙炔的分析	207
第二节 纯丙烯中微量甲烷、乙烷、乙烯和丙烷的 测定方法	217
第三节 气体中微量水分的连续测定（电解法）	220
第四节 用于 C_3 分离过程中的控制分析	237
第五节 纯乙、丙烯中微量总硫的测定	239
第六节 国外纯丙烯分析方法	244
第七章 丁烯和丁二烯生产的分析方法	248
第一节 四碳组分全分析	248
第二节 正丁烯和异丁烯的分析	251
第三节 丁二烯中微量炔烃的测定	255
第四节 丁烯氧化制丁二烯产物全分析及收率的计算	258
第五节 丁二烯中微量水分的分析	262
第六节 国外丁二烯分析方法	267
第八章 烯烃生产辅助物料分析	271

第一节 工业用水水质分析	271
一、pH值的测定	271
二、硬度的测定	273
三、氯化物含量的测定	274
四、溶解氧的测定	275
第二节 碱液分析	283
第三节 烟道气分析	284
第四节 可燃气体的测定	287
第五节 烯烃工厂污水分析	290
一、挥发性酚的测定	290
二、化学耗氧量(COD)的测定	295
三、硫化物含量的测定	298
四、微量油含量的比浊法测定	299
第九章 一些纯气的制备	302
第一节 概述	302
第二节 一氧化碳及二氧化碳的制备	304
一、一氧化碳的制备	304
二、二氧化碳的制备	305
第三节 甲烷、乙烷、丙烷的制备	306
一、甲烷的制备	306
二、乙烷的制备	306
三、丙烷的制备	309
第四节 乙烯、丙烯的制备	309
一、乙烯的制备	309
二、丙烯的制备	311
第五节 丙二烯、丙炔的制备	311
一、丙二烯的制备	311
二、丙炔的制备	314
附录	316
附表1 烯烃分析常见物质主要的物化数据	316
附表2 将气体体积换算至标准状况的常数K值	326

附表 3	烯烃生产分析常用固定液性能	347
附表 4	氢火焰鉴定器的相对灵敏度数据	351
附表 5	气体色谱分析的校正因子	354
附表 6	水含量与露点的近似关系	360
附表 7	常用气体的重要物化数据	363

第一章 烯烃生产工艺过程简介

从事车间控制的分析人员，对车间工艺过程必须有所了解，否则就不能主动地为生产服务。车间控制分析人员，应该既能熟练、准确地完成分析任务，又能够根据工艺知识，判断自己的分析结果是否合理，采样地点是否正确，从而及时向工艺操作管理人员提出报告。要做好这项工作，就要求分析人员掌握一定的工艺知识，熟知反应过程及影响因素。实践证明，当分析人员与工艺人员密切配合时，产品质量就能大幅度地提高，从而有力地推动生产的发展。

第一节 生产烯烃的原料简介

本书所指的烯烃，系对乙烯、丙烯、丁二烯等低碳烯烃而言，其中乙烯尤为重要。乙烯是最简单的一种烯烃和最基础的有机化工原料之一。在生产乙烯过程中，可副产其他烯烃和芳烃，因此，一般以乙烯的产量来衡量烯烃生产的发展水平。

目前世界各国主要用石油系原料生产烯烃。石油系原料包括炼厂气、油田伴生气、天然气、石油馏分和原油。

了解原料的性质有助于分析人员掌握原料特点及制订原料分析方法。

(一) 炼厂气 炼厂气是石油炼制过程中副产的各种气体的总称，包括热裂化气、催化裂化气、焦化气、减粘裂化气和重整气等，其中裂化气是制取烯烃的主要来源，一套年处理量 120 万吨的催化裂化装置可为烯烃生产装置提供 19 万

吨左右的气态烃原料。炼厂气有干气(气态烃)和液化气(液态烃)两种。

(二) **油田气** 油田气是在开采石油时从油井中伴生的一种烃类气体,其主要成分是甲烷、乙烷等低分子烷烃。

(三) **天然气** 天然气是一种天然出产的以烃类为主要成分的气体,分为干性天然气和湿性天然气两种。干性天然气以甲烷为主要成分,湿性天然气除含有甲烷外,还含有乙烷、丙烷以及丁烷以上的烃类气体。

(四) **石油馏分** 在目前,用裂解方法生产烯烃的石油馏分主要是轻油,国外又叫石脑油,即直馏低辛烷值汽油,是分馏原油时从初馏点到 130°C 或 160°C 左右的馏分。轻油是优良的裂解原料。裂解100万吨轻油可得到25万吨左右的乙烯,15万吨丙烯,3.2万吨丁二烯,9.2万吨 C_4 烃。

(五) **原油** 原油是几百种碳氢化合物组成的混合物,并含有少量的硫、氮、氧的有机化合物,成分极为复杂,产地不同,组成亦有差异。原油平均含碳量约为84~85%,平均含氧量约为12~14%,比重约为0.75~1。根据石油所含主要烃类之不同,石油又分为石蜡基原油,环烷基原油和芳烃基原油。

第二节 生产烯烃的一般工艺过程

用石油气原料即炼厂气、油田气、天然气、石油馏分和原油生产烯烃的工艺过程,一般均由原料的裂解和裂解产物的冷却,裂解气的压缩和预处理及裂解气的分离三个部分组成。

一、用炼厂气制取烯烃的工艺过程

炼厂气含有一定量的烯烃，但根据原料组成、目的产品等各种因素，有时先将其所含烯烃分离出来，再裂解残余部分即烷烃，然后再与含烯烃的炼厂气混合去分离得到烯烃。这种工艺叫先分离后裂解工艺。另外一种工艺即先裂解所含烷烃，然后与原含烯烃同时进分离系统回收，即先裂解后分离工艺。实践证明，当炼厂气中烯烃含量少，而甲烷-氢馏分含量为40%左右时，采用先裂解后分离工艺流程可使装置少受因气量和组分波动而产生的影响和降低能量的消耗，而且甲烷-氢馏分可取代一部分水蒸汽起稀释剂作用，因而较为有利。先裂解和先分离工艺流程如图1—1和图1—2所示。

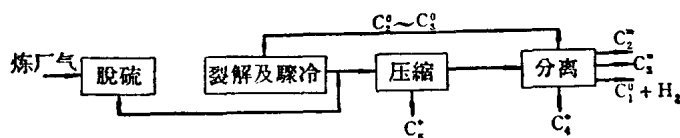


图 1—1 先分离流程

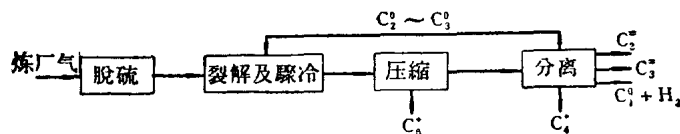


图 1—2 先裂解流程

二、用石油馏分生产烯烃的工艺过程

如前所述，用石油馏分或原油生产烯烃的工艺过程，同用炼厂气生产烯烃的工艺过程一样，由裂解及裂解产物的冷

却，裂解气的压缩和预处理及裂解气的分离三部分组成。其示意流程图如图1—3所示。

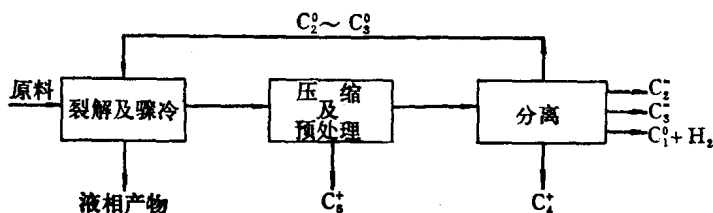


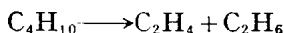
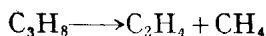
图 1—3 石油馏分生产烯烃的工艺流程示意图

第三节 烃类原料的裂解

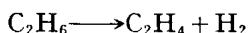
生产烯烃主要靠石油烃的裂解。裂解过程是在高温下进行的，一般包括裂解、裂解产物的冷却和热量回收三部分。根据原料的种类及其性质以及目的产品、综合利用等情况，采用的裂解方法有所不同，同时影响裂解产物收率的因素也很多，因此，不论采用何种裂解方法时都必须综合考虑各种因素。

一、裂解的概念及有关因素

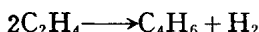
裂解是制取烯烃的主要手段。在高温下，使石油系原料的碳链发生断链和脱氢反应，生成低沸点烃类的热反应总称为裂解。裂解是强吸热反应，因此裂解必须在高温下才能发生和进行。在裂解过程中，除碳链断裂反应外，同时还发生脱氢、异构化、环化、氢转位、聚合、缩合等二次反应和副反应，所以裂解是十分复杂的多种反应的组合。主要反应是烷烃裂解断链生成烯烃，如：



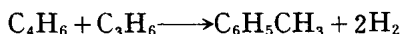
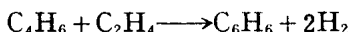
烷烃脱氢成烯烃，如：



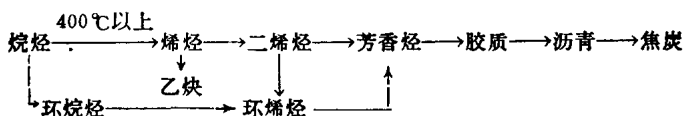
烯烃转变为二烯烃，如：



烯烃与二烯烃生成芳香烃，如：



由烷烃生成各种烃类的关系可用下图表示：



在裂解过程中决定裂解气组成和烯烃收率的主要因素有温度、停留时间、压力、原料组成等。

(一) 反应温度 影响烯烃产率的最重要因素是裂解温度。裂解技术向深度裂解发展，深度裂解要求较高的温度，短停留时间要求较大的热通量，较高的裂解温度和短停留时间有利于低碳烯烃，特别是乙烯的生成。管式炉裂解直馏汽油时，裂解气组成及产率与裂解温度的关系见图1—4。

由图1—4可见，在740~790℃温度范围内，裂解深度和气体的总产率随裂解温度的升高而增加，其中乙烯产率增加较快，丙烯产率在高于760℃后随温度的升高而开始逐渐下降。因此，裂解气中乙烯与丙烯的比例要随温度的升高而增大。在工业生产中，用调节裂解温度的方法来调整乙烯和丙烯的产率比，需乙烯含量高时，就选用较高的裂解温度(800~

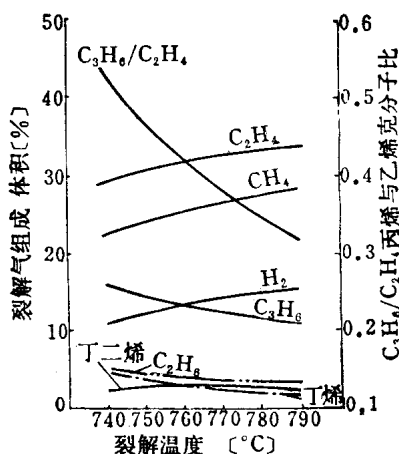


图 1—4 用管式裂解炉裂解直馏汽油时裂解气组成及产率与裂解温度的关系

830℃)，而当需要丙烯含量高时，就选取较低的裂解温度（760~780℃）。

另外，裂解温度过高时，裂解气中氢和甲烷的含量显著增加，不但增加了炔烃含量，而且增加了分离系统低位冷量的消耗。裂解温度过低时，裂解气中 C_5 和 C_5 以上的重组分含量增多，气体收率降低，加重了分离系统压缩和脱除重组分设备的负荷。因此，根据需要的产品选择适宜的反应温度是非常重要的。

(二) 停留时间 停留时间和反应温度有密切关系，在一定程度上可以相互补偿。温度高则停留时间要短；否则反之。如果反应温度一定，停留时间越长，则生产的甲烷，氢，炔烃和炭黑则越多，而低级烯烃的生成量则相应减少。因此，高温裂解时，应在适当停留时间后进行急冷，以终止

一次反应产物进一步发生二次反应生成非烯烃产物。停留时间对产物收率的影响如表1—1所示，裂解直馏汽油时，停留时间与乙烯、丙烯收率的关系如图1—5所示。

表 1—1 停留时间对产物收率的影响

产 物 收 率 (重量%)	停 留 时 间 1.2 秒	停 留 时 间 0.2 秒
甲烷 + 氢	15.3	13.7
乙 烷	5.4	3.6
乙 烯	19.4	23.8
乙 炔	0.2	0.4
总三碳烃	13.1	13.8
丁 二 烯	3.2	5.5
其他四碳烃	9.8	4.4
总苯、甲苯、二甲苯	17.4	13.6
裂解汽油	8.7	15.2
燃 料 油	7.6	6.0
总 计	100.0	100.0

裂解技术的发展，使停留时间较过去大大缩短。由于采用高温裂解、短停留时间和低的烃分压的深度裂解技术，使管式炉的乙烯收率较50年代提高了一倍。

(三) 原料组成 裂解气的组成与原料的性质有重要关系。原料中氢含量越高，乙烯收率越高；相反，原料中氢含量越低，则副产物丙烯、丁二烯和芳烃的收率越大。直链烷烃比环烷烃和异构烷烃容易裂解，而且前者比后二者的乙烯收率高。此外，不同的原料应选用不同的裂解方法。原料性质与产物收率的关系示于表1—2。

(四) 压力 在理论上压力对裂解反应无关，但实际上反应压力对裂解气的组成也有一定的影响。较高的反应压力

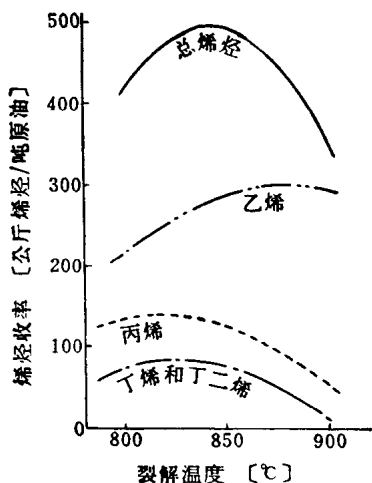


图 1—5 裂解温度与烯烃收率的关系

表 1—2 裂解产物的收率与原料烃分子量和氢含量的关系 (重量%)

原料及 性质 产 物 收率%	乙 烷 分子量30 氢含量20.0	丙 烷 分子量44 氢含量18.2	石 脑 油 分子量97 氢含量15.5	粗 柴 油 分子量 200 氢含量13.6	原 油 分子量 310 氢含量13.2
乙 烯	77.0	43.0	31.4	21.0	22.0
废气 CH_4 、 H_2 、 CO	14.8	30.0	20.4	12.6	13.6
C_3 馏 分	2.9	16.0	12.4	12.5	14.8
C_4 馏 分	2.6	3.0	5.7	10.2	6.2
C_5 以上 馏 分	2.7	8.0	30.1	43.7	43.4

对聚合、缩合等副反应有利；在高压下生成大量的凝缩物质，影响烯烃气体的产量；压力过低将增加裂解气分离系统的能量消耗。因此反应压力应适当。在工业生产中一般还加入适量的水蒸汽作为稀释剂。加入水蒸汽的好处有：(1) 降