

石油化工手册 (2)

● 基础有机原料篇

化学工业出版社

R

TQ53-62

4/2

石油化工手册

第二分册

基础有机原料篇

陈 滨等 合编

化学工业出版社

内 容 提 要

《石油化工手册》是一部介绍石油化学工业的原料和产品的主要性质、用途和生产方法的实用性手册。全书按生产过程分为三个分册，第一分册为石油化工原料资源篇，第二分册为基础有机原料篇，第三分册为基本有机原料篇。

本书为《石油化工手册》第二分册，介绍了石油化工基础有机原料乙炔、乙烯和丙烯、丁烯和丁二烯以及苯、甲苯、二甲苯的性质、用途、生产技术经济和安全问题，充分论述了各种工业生产方法的原理和工艺特点，并对曾经开发研究过的各种可能的工业方法作了详细的论述和分析比较。

本书可供从事石油化工生产、科研和管理工作的工程技术人员和大专院校有关专业的师生参考。

参加本书工作的还有：李正清、刘炳华、于浩翰、方邦锬、傅良、李云华、朱世永、黄建影、罗自坚、屈荣华、李美华。

石 油 化 工 手 册

第 二 分 册

基础有机原料篇

陈 滨等 合编

责任编辑：裴桂芬
潘正安

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行

(北京和平门内大街十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/4}$ 印张 $17^{3/4}$ 字数489千字

1988年5月第1版 1988年5月北京第1次印刷

印 数 1—8,000

ISBN 7-5025-0080-4/TQ·42

定 价4.90元

目 录

第一章 乙炔	1
第一节 乙炔的性质和用途	1
一、乙炔的物理化学性质	1
二、乙炔的化学性质和用途	4
三、乙炔生产概况	6
第二节 烃类裂解制取乙炔的方法	7
一、概述	7
二、烃类制取乙炔的一般原理	8
三、电裂解烃类制取乙炔	13
四、烃类热裂解制取乙炔	29
五、烃类氧化裂解制乙炔	40
六、由煤直接制取乙炔的方法	73
七、炭黑污水的处理	76
第三节 烃类裂解法裂解气的净化与分离	78
一、分离方法的选择	78
二、用水作溶剂吸收分离乙炔	82
三、二甲基甲酰胺提浓乙炔	84
四、 <i>N</i> -甲基吡咯烷酮(NMP)提浓乙炔	88
五、SBA法低温液氨吸收提浓乙炔	95
六、甲醇法提浓乙炔	100
七、用DMF溶剂从烯烃厂回收乙炔	103
八、活性炭吸附法提浓乙炔	105
九、各种乙炔提浓方法的比较	110
第四节 各种生产乙炔方法的比较	113
第五节 烃法乙炔安全生产注意事项	116
主要参考文献	117
第二章 乙烯和丙烯	119
第一节 乙烯和丙烯的性质和用途	119

一、乙烯的性质和用途	119
二、丙烯的性质和用途	121
第二节 乙烯和丙烯的工业生产方法	123
一、石油烃裂解制乙烯和丙烯	123
二、由炼厂气回收乙烯及丙烯	127
三、由乙醇或合成气制乙烯和丙烯	128
四、由焦炉气回收乙烯	128
五、丙烷脱氢生产丙烯	129
第三节 石油烃裂解反应工艺过程及反应条件	129
一、石油烃裂解过程的化学反应	129
二、操作参数及其选择	132
三、原料的影响及原料选择	136
第四节 管式炉裂解法	142
一、概述	142
二、C.E.Lummus裂解技术——SRT裂解炉	164
三、S&W裂解技术——USC裂解炉	181
四、Kellogg裂解技术——分区炉和毫秒裂解炉	181
五、Selas裂解技术——包括LSCC裂解炉、KTI的GK型裂解炉及 HDC裂解技术	201
六、Foster-Wheeler裂解技术和IFP裂解技术	214
七、Esso裂解技术	219
八、三菱裂解技术	221
九、三井裂解技术——MAC和COSMOS法	226
十、加氢裂解技术	232
十一、催化裂解技术——THR法	235
第五节 其它裂解技术	241
一、概述	241
二、流动床裂解技术	243
三、蓄热炉裂解技术	255
四、部分氧化法裂解技术	261
五、高温水蒸气裂解技术	268
第六节 裂解气的分离和精制	276
一、分离产品的规格	276

二、分离方法概述	278
三、深冷分离法分论	303
第七节 乙烯装置的“三废”和技术经济指标	334
一、乙烯装置的技术经济指标	334
二、乙烯装置的“三废”	336
主要参考文献	338
第三章 丁烯和丁二烯	340
第一节 概述	340
一、丁烯和丁二烯的性质	340
二、丁烯和丁二烯的用途	341
三、丁烯和丁二烯的资源	344
第二节 丁烯生产方法	346
一、概述	346
二、丁烷脱氢制丁烯	349
三、C ₄ 馏分中异丁烯的分离	349
四、1-丁烯的生产	364
第三节 丁二烯的生产	371
一、概述	371
二、正丁烯催化脱氢法制丁二烯	372
三、丁烷催化脱氢法制丁二烯	378
四、氧化脱氢法制丁二烯	382
五、丁二烯的分离和提纯	387
主要参考文献	414
第四章 石油芳烃——苯、甲苯、二甲苯	415
第一节 苯、甲苯、二甲苯的性质和用途	415
一、苯的性质和用途	415
二、甲苯的性质和用途	416
三、二甲苯的性质和用途	419
第二节 石油芳烃的工业生产方法	421
一、概述	421
二、催化重整制苯、甲苯、二甲苯	422
三、裂解汽油加氢法	439
四、芳烃抽提	449

五、催化重整的典型工艺技术	466
六、甲苯脱烷基制苯	493
七、甲苯歧化和烷基转移	503
八、混合二甲苯的分离	518
九、二甲苯异构化	542
主要参考文献	562

第一章 乙 炔

第一节 乙炔的性质和用途

一、乙炔的物理化学性质

在常温常压下,纯净的乙炔是无色的略带酯味的气体。其压力、温度、密度之间的相互关系如表1.1.1所示。在常压下固态乙炔可以不经液态而直接升华为气态。其蒸气压可用下式表示:

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C}$$

式中 P ——压力, mmHg^①,

T ——温度, K。

表 1.1.1 乙炔压力、温度和密度之间的关系

温 度 ℃	压力 MPa	液体密度 kg/m ³	气体密度 kg/m ³	温 度 ℃	压力 MPa	液体密度 kg/m ³	气体密度 kg/m ³
-84	0.098	—	—	-30	1.068	532	17
-81.5	0.118	618	2.1	-20	1.460	512	24
-70	0.216	601	3.6	0	2.577	464	45
-60	0.341	585	5.6	10	3.822	435	60
-50	0.519	568	8.5	20	4.224	400	82
-40	0.755	551	12	30	5.302	346	122

在 $-84 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 时, $A = 16.3481$, $B = 1637.14$, $C = -19.77$ 。

乙炔的一般物理性质如表1.1.2所示。乙炔本身不是极性分子,其偶极矩为零。但是,在较宽温度范围内,乙炔易溶于偶极矩大的溶剂中,溶解度的大小与温度、压力和溶剂性质有关。在水中的溶

① 1 mmHg = 133.322 Pa。

解度如表1.1.3所示；在一些常用有机溶剂中的溶解度如表1.1.4所示。乙炔的溶解过程是放热过程，对不同溶剂来说，其溶解热的差异很小，在17kJ/mol左右。

表 1.1.2 乙炔的一般物理性质

分子式	C_2H_2	摩尔热容 $C_P(20^\circ C, 0.101MPa)$ 43.920kJ/(kmol·K)
结构式	$HC\equiv CH$	$C_V(20^\circ C, 0.101MPa)$ 35.295kJ/(kmol·K)
分子量	26.038	$C_P/C_V(20^\circ C)$ 1.244
固体乙炔升华点(0.101MPa)	-84.1 $^\circ C$	气体粘度(20 $^\circ C$, 0.101MPa) 1.03 $\times 10^{-3}$ Pa·S
熔点	-80.55 $^\circ C$	临界温度 35.2 $^\circ C$
蒸气的固化温度	-83.8 $^\circ C$	临界压力 6.242MPa
三相点压力	0.128MPa	临界密度 231kg/m ³
气体密度(0 $^\circ C$, 0.101MPa)	1.171kg/m ³	生成热 -227.3kJ/mol
液体密度(-80 $^\circ C$)	613kg/m ³	燃烧热 1308.0kJ/mol
蒸发潜热(0.101MPa)	829.0kJ/kg	扩散系数 0.126 $\times 10^{-4}$ m ² /s
导热系数(0 $^\circ C$, 0.101MPa)	0.0662kJ/(m·h·K)	气体常数(R) 32.59kg·m/(kg·K)

表 1.1.3 乙炔在水中的溶解度, g/kg

温度 $^\circ C$	压力, MPa							
	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
1	1.97	9.43						
10	1.561	7.40	14.2	20.3				
20	1.229	5.82	11.4	16.6	21.2	25.0	28.7	
30	1.006	4.70	9.5	14.0	17.9	21.5	25.0	30.7

乙炔和其它烃类相比，稳定性较差，易分解成碳和氢。乙炔分解时放出大量的热，其热量足以使乙炔发生链锁反应。因此，即使工业纯乙炔在加压加热时，也可能发生爆炸。其最小爆炸分解压力为0.144MPa，随着容器直径的增大，此最小爆炸分解压力相应降低。为防止这种危险，在压缩乙炔时应减小压缩比，增多压缩段数，并在段间妥为冷却。高压乙炔配管的管径既要尽量避免过大，以防止

表 1.1.4 乙炔在各种溶剂中的溶解度 ($P_{C_2H_2}=0.098MPa$, 并折算成标准状况下的体积), m^3/m^3 溶剂

温度 $^{\circ}C$	丙酮	液氮	甲醇	N-甲基吡咯烷酮	二甲基甲酰胺	乙酸甲酯	乙醚	间二甲苯	二氯乙烷
20	20	34.1 ($25^{\circ}C$)	11.5	38.4	37	19.5	7.2	10.1	10.0
10	28	—	15	47.5	46	27.0	12.0	10.8	14.3
0	40	—	20	63.0	60	35.5	21.5	11.6	18.6
-10	56	—	28.0	90.0	79	46.0	35.0	14.3	22.6
-20	80	—	38.0	125.0	108	63.0	55.0	18.3	27.0
-30	120	170	52.2	—	150	87.0	84.0	25.3	—
-40	164	240 ($-45^{\circ}C$)	77.5	—	190	115.0	118.0	34.0	—
-50	233	—	114.1	—	234	148.0	155.0	—	—
-60	306	—	172.5	—	273	183.0	192.0	—	—
-70	444	—	284.0	—	—	236.0	230.0	—	—

出现较大的空间, 又要避免有过长的直管部分, 以抑制可能产生的压力波的影响, 必要时甚至可在粗管中加入填料以增大表面积。输送乙炔时, 容器中常充填木炭粉和石棉, 并加入丙酮溶剂, 然后将乙炔溶解在丙酮溶剂中, 以保证安全。

乙炔与空气混合时, 其爆炸范围较之其它可燃性气体都大, 实验例证如表1.1.5所示。在200ml 容器内, 乙炔与氧混合的爆炸浓度范围在3.4~90%之间。乙炔同氯混合, 在光的作用下即能发生爆炸。

某些惰性气体对乙炔的爆炸分解有抑制作用, 可以用来作为稀

表 1.1.5 乙炔与空气混合的爆炸范围

乙炔浓度 vol%	实验条件	乙炔浓度 vol%	实验条件
7.7~10	水平火焰, 管径0.5mm	2.9~64	水平火焰, 管径40mm
5~15	水平火焰, 管径2mm	3~82	下部火焰, 管径75mm
4.5~25	水平火焰, 管径4mm	1.5~58.7	下部火焰, 管径14mm
4~40	水平火焰, 管径6mm	2.8~51.7	下部火焰, 容器100ml
3.5~55	水平火焰, 管径20mm	~73.0	上部火焰, 容器2800ml
3.1~62	水平火焰, 管径30mm	3.4~52.5	上部火焰, 容器200ml

稀释剂，以减少高压乙炔的爆炸危险。例如，氮气和氨气都是较好的稀释剂。近来又有人提出用 NO 、 HCl 、 HI 、 HBr 和 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ 作为稳定剂来防止乙炔爆炸分解。据称，这类气相添加剂用量占混合物总量的0.5~10%，比常用的惰性气体稀释剂效果更佳。一些稀释剂对乙炔爆炸的影响如表1.1.6所示。

表 1.1.6 稀释剂对乙炔分解爆炸最小分压的影响

稀释剂	CO ₂		N ₂		He		H ₂	
	乙炔浓度及分解爆炸的最小分压, MPa							
	总压 MPa	%	分压	%	分压	%	分压	%
0.203	85	0.172	77	0.152	81	0.162	81	0.162
0.274	77	0.213	68	0.182	69	0.193	69	0.193
0.446	67	0.294	53	0.233	52	0.233	51	0.213
0.618	62	0.385	47	0.294	45	0.273	42	0.263
0.790	59	0.466	45	0.355	42	0.334	39	0.304

某些金属及其氧化物对乙炔爆炸分解有很强的催化作用，而且氧化物的作用远比纯金属剧烈。乙炔与金属铜接触能生成高爆炸性的乙炔铜化合物，在过热、摩擦或冲击作用下，少量乙炔铜爆炸会迅速引起大量乙炔发生爆炸。因此，在生产乙炔及乙炔加工装置中，通常不允许使用铜和铜合金材料来制造与乙炔接触的管道、阀门和设备。

乙炔是一种无副作用的麻醉剂，含10%乙炔时有轻微麻醉作用；含20%乙炔时麻醉作用较强；含35%乙炔时可在5分钟内使人失去知觉；深度麻醉的乙炔浓度为60%左右。由于乙炔具有爆炸危险，目前在医学上已停止使用。

二、乙炔的化学性质和用途

乙炔是最简单的烃类化合物之一，含有三价化合键，化学性质极为活泼，能与许多物质进行强烈化学反应，衍生出上千种有机化学品，曾一度被称为“有机合成工业之母”。

乙炔在高温下分解为碳和氢，由此可制备乙炔炭黑。在一定条

件下乙炔会发生聚合反应而生成苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、苯乙烯、茚等芳烃。此外，通过取代反应和加成反应，可生成一系列极有价值的产品。例如：乙炔二聚生成乙烯基乙炔，进而与氯化氢加成反应得到氯丁二烯；乙炔直接水合制取乙醛；乙炔与氯化氢进行加成反应而制取氯乙烯；乙炔与乙酸反应制得乙酸乙烯；乙炔与氰化氢反应制取丙烯腈；乙炔与氨反应生成甲基吡啶和2-甲基-5-乙基吡啶；乙炔与甲苯反应生成二甲苯基乙烯，进一步催化裂化生成三种甲基苯乙烯的异构体；乙炔与一分子甲醛缩合为丙炔醇，与二分子甲醛便可缩合为丁炔二醇；乙炔与丙酮进行加成反应可制取甲基丁炔醇，进而反应生成异戊二烯；乙炔和一氧化碳及其它化合物（如水、醇、硫醇）等反应制取丙烯酸及其衍生物。乙炔化工利用的详细情况见图1-1-1。

三、乙炔生产概况

二十世纪五十年代以前，世界上生产的乙炔几乎完全采用电石法技术。六十年代中期，以烃原料裂解生产乙炔的技术得到一定程度的发展。1965年世界乙炔产量约350万吨，其中以烃原料制取乙炔的生产能力约110万吨，占1/3左右。1965年以后，由于石油化工的高速发展，有机合成原料转到烯烃和石油芳烃，至此，除苏联和东欧国家之外，乙炔在化工生产中的消费逐年减少，与此同时，包括电石法在内的乙炔产量也逐年下降，除我国在1980年建成一套2.8万吨/年装置外，七十年代以后，其它国家均未再建乙炔装置。以美国

表 1.1.7 乙炔在化工行业中的消费(美国)

品 种	1965年		1970年		1974年	
	乙炔用量 万吨	%	乙炔用量 万吨	%	乙炔用量 万吨	%
氯乙烯	15.9	34.3	12.7	28	5.9	32.4
丙烯腈	9.1	19.6	5.4	12	—	—
氯丁二烯	8.1	17.7	11.3	25	—	—
乙酸乙烯	6.3	13.7	7.7	17	3.2	17.6
精细化工	6.9	14.7	8.2	18	9.1	50
化工总消费量	46.3	100	45.3	100	18.2	100

为例，乙炔在化工行业中的消费情况如表1.1.7所示。一些主要国家的电石产量如表1.1.8所示。

表 1.1.8 电石产量^①,万吨

年	世界总量 ^②	美国	日本	联邦德国	意大利	法国	中国	苏联	东德
1960	612.8	99.2	121.0	110.1	29.1	44.7		43.2	92.3
1965	762.1	99.6	162.2	103.9	34.1	60.2		59.0	119.3
1970	669.9	71.8	124.9	87.9	18.9	38.2		81.5	133.5
1975	640.1	22.8	56.8	48.5	3.8	10.3		85.1	138.3
1979	412.9	23.1	56.9	45.2	2.7	9.7	140.7	79.6	128.6
1980	408.1	23.5	55.0	45.7			152.0	76.6	128.5
1981			49.0	42.8			151.0	69.9	127.2
1982			48.3				167.4	62.2	126.0

① 以1 kg电石发气量300L计算。

② 不包括中国产量。

第二节 烃类裂解制取乙炔的方法

一、概述

生产乙炔的主要工业方法是电石法和烃类裂解法。早在1860年，Berthelot就发现甲烷在电火花作用下会产生乙炔，1866年Mcleod进行常压甲烷与氧的燃烧反应时，在产物中也发现有乙炔生成。二十世纪二十年代，德国BASF公司开始着手研究烃类裂解制取乙炔的生产工艺，1940年德国Hüels公司建成了一座年产6万吨的电弧法乙炔工厂。在二次世界大战期间，BASF公司建成了一套年产0.5万吨乙炔的甲烷部分氧化法装置。同时，德国Ruhrchemie公司研究开发了“蓄热式”裂解工艺，在此基础上，美国研究了UCC法和Wulff法两种蓄热炉裂解工艺，其中Wulff法得到了较大的发展。

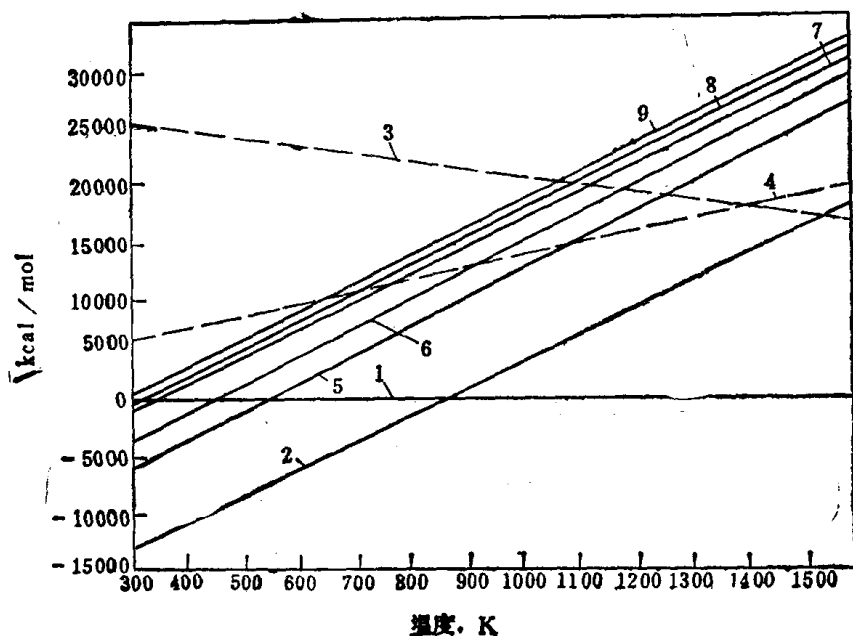
战后，电弧裂解法、热裂解法和氧化热裂解法的工艺技术均有新的改进和发展，原料范围扩大了，除富甲烷的天然气之外，工业装置尚采用液化气、石脑油以至原油作为原料。七十年代以后，由于乙炔的大宗加工产品为乙烯路线所代替，产量逐年下降，其生产技术发展缓慢。目前，国外仍在继续研究氢稀释甲烷热裂解工艺和

氢等离子体及其它等离子体（如氫，氮、氦）的裂解技术。特别值得注意的是以煤为原料，直接用氢等离子体电弧制乙炔的新工艺有了重大突破，以煤计的乙炔重量收率达到35%，工业化的可能性是很大的。

二、烃类制取乙炔的一般原理

1. 乙炔生成反应的特性

图1-2-1所示为甲烷、乙烷、乙烯、乙炔等的生成自由能与温



kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol
0	0	15000	63000	30000	126000
5000	21000	20000	84000		
10000	42000	25000	105000		

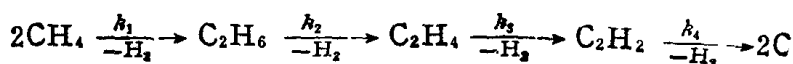
图 1-2-1 由元素生成烃类的自由能与温度的关系

1— $C+H_2$; 2— CH_4 ; 3— C_2H_2 ; 4— C_2H_4 ; 5— C_2H_6 ; 6— C_3H_8 ; 7— C_4H_{10} (环己烷); 8— C_6H_{14} ; 9— $C_{14}H_{30}$

度的关系。由图可见，甲烷、乙烷、丙烷及高碳数烷烃的生成自由能，随温度的升高而增大；乙烯的生成自由能随温度的升高而略有增加，但增加的程度比烷烃为低；乙炔却与此相反，其生成自由能随温度升高而降低。在低温下，乙炔的生成自由能高于烷烃及乙烯，当温度升高到某一程度后，乙炔生成自由能与烷烃生成自由能相等（即乙炔生成自由能变化曲线与烷烃生成自由能变化曲线的交点）。若继续提高温度，则乙炔生成自由能将低于烷烃生成自由能。因此，在低温下烷烃不会裂解为乙炔，而可以裂解为乙炔的最低温度，即该种烃生成自由能变化曲线与乙炔生成自由能变化曲线的交点所对应的温度。例如，甲烷与乙炔的交点约1500 K，乙烷与乙炔的交点约1250 K。这表明甲烷裂解为乙炔的最低温度为1500 K，而乙烷裂解为乙炔的最低温度为1250 K。显然，甲烷裂解为乙炔所需的温度最高。

由图1-2-1同样可以推断，当甲烷、乙烷或丙烷等进行高温加热时，最容易发生的反应是烷烃分解为碳和氢。因此，在相当大的温度范围内，反应达到平衡时所得到的最终产物不是乙炔，而是碳和氢。如表1.2.1所示，约在2000℃以上，平衡组成中才有可能检测出乙炔的存在。显然，乙炔只是裂解的中间产物。

以甲烷裂解为例，其过程归纳如下：



其中各阶段的反应速度常数是

$$k_1 = 4.5 \times 10^{13} e^{-91000/RT} \quad \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 9 \times 10^{13} e^{-69000/RT} \quad \text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 2.57 \times 10^8 e^{-40000/RT} \quad \text{s}^{-1}$$

$$k_4 = 1.7 \times 10^6 e^{-30000/RT} \quad \text{s}^{-1}$$

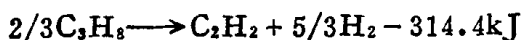
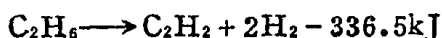
由于高温下乙炔分解为碳和氢的速度远较甲烷分解生成乙炔的速度慢，因此，只要控制适当的反应时间，便能使甲烷分解生成乙炔的反应充分进行，而同时又能使乙炔分解为碳和氢的反应被抑

表 1.2.1 $P=101\text{kPa}$ 时,高温甲烷热裂解的平衡组成

组分	组成 vol %	温度, K				
		1000	1200	1400	1800	2200
CH_4		8.4	1.58	0.43	0	0
H_2		91.6	98.42	99.57	100	99.73
C_2H_2		0	0	0	0	0.27
$\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_2$		0	0	0	0	0
分解为碳的 CH_4 , %		84.5	96.7	99.2	100	98.9

制,从而获得乙炔产品。

当乙烷以上高碳烃高温裂解时,同样先裂解为乙烷和乙烯,而后再进一步分解为乙炔。但与甲烷裂解的情况有所不同:甲烷裂解时,甲烷分解为乙烷的速度远较乙烯分解为乙炔的速度低,因此,甲烷裂解时很难获得乙炔;而乙烷以上高碳烃裂解时,只要控制的停留时间适当,则较易生成乙炔。此外,不同裂解原料裂解时,每生成 1mol 乙炔所需热量也有所不同。所需热量随烃类原料分子量的增加而减少:



2. 乙炔收率与工艺条件的关系

从乙炔生成的反应特性可以看出,对一定裂解原料而言,裂解所得乙炔的收率主要取决于反应温度和反应时间,显然也与操作压力有关。

裂解温度愈高,则分解为碳和氢的反应所占比例愈小,而生成乙炔的反应所占比例愈大。在不同反应温度下,获得最大乙炔收率所需的反应时间是不同的,而最佳的温度-反应时间的组合尚随裂解原料的不同而有很大的差异。对甲烷裂解而言,在 1500°C 左右裂解