

[法]A.肖韦尔 等著

烯烃与芳烃 的生产



•21



烃加工出版社



烯炔与芳炔的生产

[法] A. 肖韦尔 等著

林泳嫻 译

蔡惠林 校

炔 加 工 出 版 社

内 容 提 要

本书详细叙述了乙烯、丙烯等烯烃和苯、甲苯、二甲苯等芳烃的各种生产工艺、原料来源、过程设备、装置、分离方法及技术经济和产品市场等；重点放在蒸汽裂解及其产品的分离，和芳烃生产的各种原料及分离转化生产BTX的方法。本书适于从事石油化工生产、科研、设计、管理和教学的工程技术人员、干部、技术工人和大专院校有关专业的师生阅读参考。

A. Chauvel

Production d'oléfines et d'aromatiques

Éditions Technip, Paris, 1980

烯烃与芳烃的生产

〔法〕A.肖韦尔 等著

林泳刚 译

蔡惠林 校

烃加工出版社出版

振华印刷厂排版

振华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 7¹/₂印张 168千字 印1—1,700

1987年2月北京第1版 1987年2月北京第1次印刷

书号：15391·50

定价：1.45元

译校者的话

石油化工是当代化学工业最重要的基础,而三烯(乙烯、丙烯和丁二烯)和三苯(苯、甲苯和二甲苯)则是多种多样石油化工产品的基本起始原料。现代石油化工是以石油烃为原料经高温裂解来制取三烯和联产三苯,但后者主要是由 $C_6 \sim C_8$ 烷烃经重整工艺而制得的。

为了对当代世界上三烯及三苯的生产方法和工艺过程有一个概括的了解,译者谨向读者推荐本书。这是由法国石油研究院A.肖韦尔等编写的一本技术书著,内容包括蒸汽裂解和芳烃生产两大部分。在第一部分中作者介绍了制备三烯的蒸汽裂解工艺:从基本的裂解反应热力学和动力学到各种关键工艺参数(温度、停留时间、烃分压和裂解深度);从工业裂解炉的结构到各种原料烃(乙烷、丙烷、丁烷、石脑油和柴油)的裂解特性和产品分布;文中对裂解工艺过程和裂解气分离工艺过程有较详尽的说明。在第二部分中,作者介绍了三苯的概况和有关的制备方法以及蒸汽裂解和重整工艺所得芳烃馏分的技术特征和旨在获得最大苯或邻、对二甲苯产率的各种重整工艺流程,对芳烃的相互转化方法(加氢脱烷基、异构化和歧化)也有较全面的叙述。书中还简述了三烯、三苯的世界市场情况以及对蒸汽裂解装置的技术经济分析;由于本书出版于1980年而所列此类材料数据仅及1978年前后,译校者为维持原著面貌,没有补充近几年的进展和技术经济情况,因而本书在这方面稍嫌不足。

本书可供从事石油化工的工程技术人员和大专院校有关专业师生参考。

由于水平所限，书中谬误或不确之处在所难免，希读者不吝指正并提出宝贵意见。

译校者

一九八五年十二月

目 录

第一篇 蒸汽裂解

第一章 绪论	1
第二章 蒸汽裂解的化学	4
第一节 热力学	4
一、温度的影响	4
二、压力的影响	6
第二节 动力学特征	6
一、一次反应	7
二、二次反应	8
第三章 蒸汽裂解的操作变数	13
第一节 温度	13
第二节 停留时间	14
第三节 压力、水蒸气的影响	15
第四节 裂解深度或“裂解强度”的概念	17
一、裂解深度的不同定义	17
二、裂解动力学深度函数 (KSF)	19
三、流出物料随KSF的变化情况	22
四、粗柴油的裂解深度	25
第五节 原料性质的影响	26
一、乙烷、丙烷和丁烷的蒸汽裂解	27
二、石脑油蒸汽裂解	28
三、柴油蒸汽裂解	34
四、原油蒸汽裂解	37
第四章 蒸汽裂解工业装置	40

第一节 炉子	41
一、炉子的排列	42
二、炉管	43
三、燃烧器	47
第二节 急冷	51
第三节 清焦及周期	54
第四节 初分馏	57
第五节 蒸汽裂解产品分离的冷区	57
一、压缩、脱硫、干燥	58
二、分离过程的安排	58
三、冷区	62
四、氢气净化	63
五、脱甲烷塔塔顶的配置	65
六、串级式冷冻	65
第五章 蒸汽裂解产品	67
第一节 乙烯和丙烯	67
第二节 C_4 馏分	68
第三节 蒸汽裂解汽油	70
第六章 蒸汽裂解产品的市场	72
第一节 乙烯的市场	72
第二节 丙烯的市场	74
第三节 其他产品的市场	75
第七章 蒸汽裂解的经济	77
第一节 蒸汽裂解装置的技术经济特点	77
第二节 蒸汽裂解装置的相互连接	80
第三节 与蒸汽裂解相关连的石油化工联合企业	81

第二篇 芳烃的生产和分离

第一章 芳烃的生产方案	85
-------------------	----

第一节 芳烃的来源	85
第二节 芳烃汽油的处理	87
第三节 方法的应用	90
一、最大芳烃产量	91
二、最大苯产量	91
三、甲苯全转化	93
四、最大邻二甲苯和对二甲苯产量	94
第二章 芳烃汽油的生产	97
第一节 裂解汽油	97
一、裂解汽油的组成	97
二、裂解汽油的加氢处理	100
第二节 催化重整	107
一、催化重整对石油化工的影响	107
二、参与反应的特点	108
三、工业特点	113
四、经济数据	124
第三章 芳烃汽油的处理	126
第一节 分离芳烃的各种物理方法	126
一、蒸馏	126
二、结晶法	127
三、吸附法	127
四、共沸蒸馏	128
五、抽提蒸馏 (或萃取蒸馏)	128
六、溶剂抽提法	133
第二节 C_6 芳烃馏分的处理	146
一、 C_6 芳烃馏分的性能	146
二、乙苯和邻二甲苯的分离	147
三、对二甲苯的分离	150
四、间二甲苯的直接分离	167

第三节 芳烃转化方法.....	172
一、加氢脱烷基.....	172
二、二甲苯异构化.....	182
三、甲苯歧化.....	198
第四章 芳烃的市场.....	206
第一节 工业规格.....	206
第二节 市场的一般特点.....	207
第三节 苯的市场.....	209
第四节 甲苯的市场.....	211
第五节 二甲苯的市场.....	212
一、邻二甲苯的市场.....	212
二、对二甲苯的市场.....	214
三、间二甲苯的市场.....	215
第五章 芳烃联合企业的芳烃回路.....	216
第一节 芳烃回路的简化衡算.....	216
一、平衡数据和参数.....	219
二、围绕异构化衡算所作的假设.....	219
三、邻二甲苯和对二甲苯生产方法A 的计算.....	220
四、邻二甲苯和对二甲苯生产方法B 的计算.....	221
五、邻二甲苯、对二甲苯和溶剂的分离.....	221
六、几点补充说明.....	222
第二节 芳烃回路的线性模型.....	222
一、上游装置.....	223
二、芳烃回路.....	223
第三节 芳烃联合企业.....	224
参考文献.....	226
单位换算表.....	232

第一篇 蒸汽裂解

第一章 绪论

塑料、合成纤维、合成橡胶、洗涤剂和其他消费品工业的增长引起了石油化工的飞速发展，因而对原料的需要量也逐年激增。首先是乙烯，还有丙烯、丁二烯、苯等，这些都是最主要的基础产品，可以说是建立复杂的或简单的有机分子结构不可缺少的“砖”或“积木块”。

很久以来，乙炔一直是最常用的烃，但其价格昂贵，因而在不同情况下逐渐为乙烯、丙烯或丁二烯所代替。尽管最近原油价格增加两倍，但在经济上乙烯仍比乙炔占优势。

最初，在1930年和第二次世界大战期间，乙烯来自焦炉气的液化和精馏，乙醇脱水，甚至乙炔加氢等。随着乙烯需要量增大，乙烯来源逐渐转向石油馏分裂解。从1920年左右起，美国开始从天然气乙烷裂解制乙烯。1942年，英国塞拉尼斯公司建成第一套减压瓦斯油裂解制乙烯的装置，供合成乙醇及醋酸，每年大约产6千吨乙烯。

1950年建成三套大型石油化工联合企业：一套在苏格兰的格兰杰默思，是英国石油化学公司的，年产3万吨乙烯；另一套在兰开夏郡的卡林顿，也是石油化学公司的，年产1万吨乙烯；第三套是帝国化学工业公司的，在惠灵顿，年产3万吨乙烯。1940~1950年间，装置的生产能力由1万吨增加到5万吨。在五十到六十年代出现了大型的乙烯装置（年

产30万吨成为常见装置)。由于乙烯需要量不断增加和裂解炉建造技术的改进,装置的年生产能力增至50~60万吨。但似乎45~50万吨/年的规模是个极限值,超过以后经济效益反而会下降。

1978年西欧有72套乙烯装置,年生产能力增加到1450万吨。法国1953年在拉维那建成了第一套蒸汽裂解装置,年生产能力1.8万吨,目前法国拥有12套装置,年生产能力为250万吨。

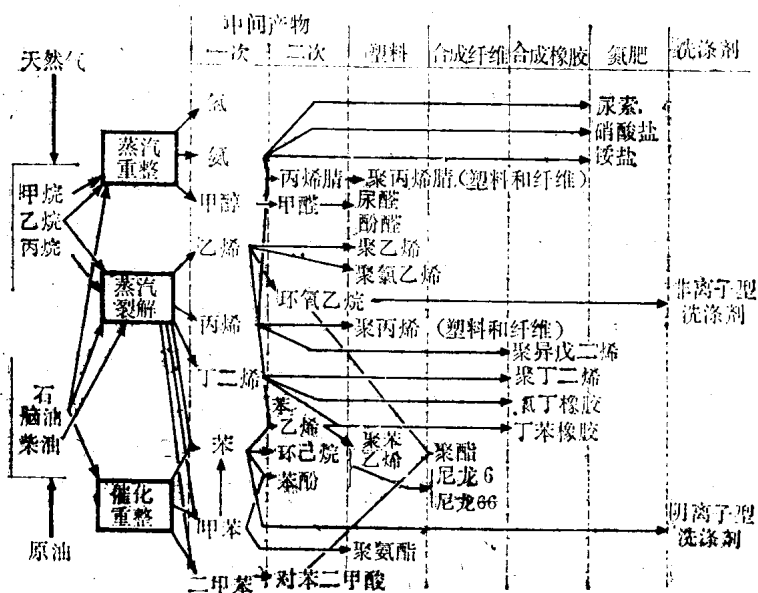


图 1-1 蒸汽裂解在石油化学中的位置

蒸汽裂解产品主要是乙烯, 同时还有丙烯, 根据所用原料的不同, 还副产富含丁二烯的C₄馏分, 以及含芳烃多, 特别是含苯的C₆以上馏分。这里尚不考虑轻组分(如氢)

或重组分等，这些都是装置内部实现自给所不可忽视的能源。

由于蒸汽裂解生产多种多样的产品（见图 1-1），因而成为“核心”，围绕蒸汽裂解装置与用户装置连接组成了联合企业。

蒸汽裂解是石油化工的基础工艺。顾名思义，它是在水蒸汽存在下进行裂解。在描述这一工艺之前，首先要提一下蒸汽裂解的化学反应要点。

第二章 蒸汽裂解的化学

天然气和石油馏分均由烷烃、异构烷烃、环烷烃组成，在液体的情况下通常还含有少量例比的芳烃。但石油化工需要烯烃、二烯烃和芳烃。从原料需所成变产品，中间要经过各种化学转化（脱氢、裂解、脱氢环化、脱烷基）过程，这些过程并非同样可以发生，正是其热力学和动力学的特性控制着反应方向并且决定着收率。

第一节 热力学

一、温度的影响

人们可以相当精确地了解由正常形式的元素（石墨状态的炭和一个大气压下的氢气）生成烃的能量。同样也可能确定不同温度下这些生成能的变化情况。另一方面，为了更容易对比各种烃，把自由能的变化 ΔG 以1个碳原子为单位加以表示，由此推断有关分子的碳原子的平均稳定性。这种稳定性通常只限于组成分子的基团。然后利用此基团算出生成烃的自由能，这样就绘出了图1-2。

ΔG 随温度不同变化的曲线表明，在高温下烃与碳和氢相比是不稳定的。同样还证明甲烷在所有烷烃中是最稳定的，因为构成烷烃的其它基团（与一个碳原子相比）生成的自由焓在所有情况下均高（至少低于1000°C时）。另外，对于烯烃来讲，乙烯是最稳定，与烷烃相比，当温度升高时，烯烃的相对稳定性提高。继乙烯之后，根据稳定性下降的情

况，烯烃排列顺序为：丙烯、端烯烃、内烯烃。丁二烯和稳定程度较差的异戊二烯，由于其共轭能，同样处于高温下有利的动力学情况。同样，在500°C以上，热力学有利于生成苯和其它芳烃。在图 1-2 中，乙炔的位置特殊，在接近1000~1200°C时，乙炔相对于其他烃（除芳烃外）而言，变得稳定。最后，由定义来看，碳和氢生成的自由能为0，构成了在约500°C以上时所有烃的热力学起点。

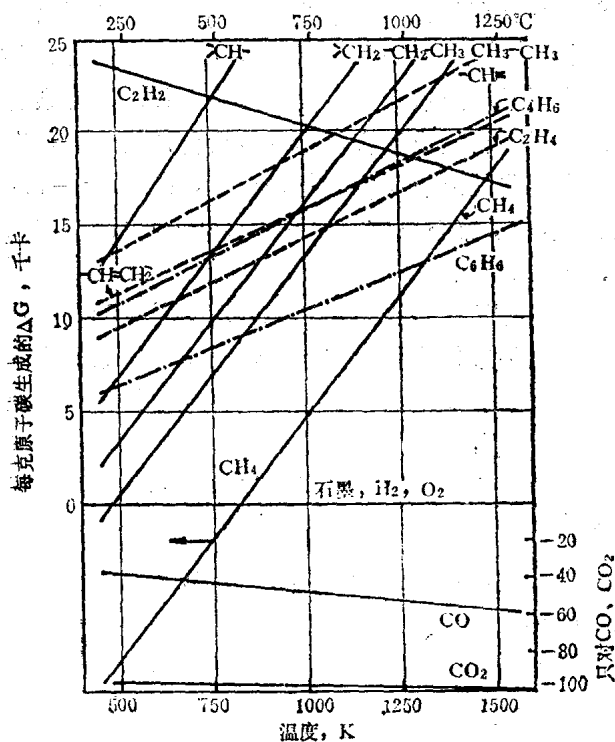
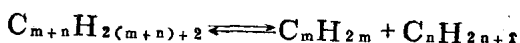


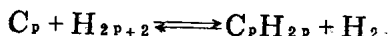
图 1-2 烃的热力学稳定性

烃类裂解有两个主要反应。一是C—C键断链的高温裂解



生成一个烷烃和一个烯烃，对此， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，相当于 $\Delta G = 18000 - 34t$ 卡/摩尔。

二是脱氢



此时， $\Delta G = 30000 - 34t$ 卡/摩尔 ($p > 4$)。

问题在于，这些反应是强烈的吸热反应，C—C键断链的高温裂解反应比脱氢反应吸热少得多。在较低的温度下（300°C比700°C），裂解比脱氢容易发生。如在后面第二章第二节中所示，除这两个主要的反应之外，还杂着各种副反应，如烯烃转变成聚合产物或芳构化产物（如焦炭）。这些反应中某些是放热反应（如聚合），其 $\Delta G = -19000 + 34t$ 。温度不利于聚合反应，而压力显然对此反应有利。

二、压力的影响

假如温度起最重要的作用，那么压力对裂解并非没有不利的影响。因为进行这种反应伴随着气体分子数的增加，压力对反应的进行起反作用。如果希望生成比气体分子更大的液体分子时，这种影响则是有益的。

由这些热动力学方面的考虑出发，可归纳出蒸汽裂解的如下三个特性：

一是为了使原料达到和保持裂解反应所需的温度，需要供给大量的热量；

二是压力要低，以利于多生产烯烃气体；

三是需要有效的急冷，以免产生二次反应。

第二节 动力学特征

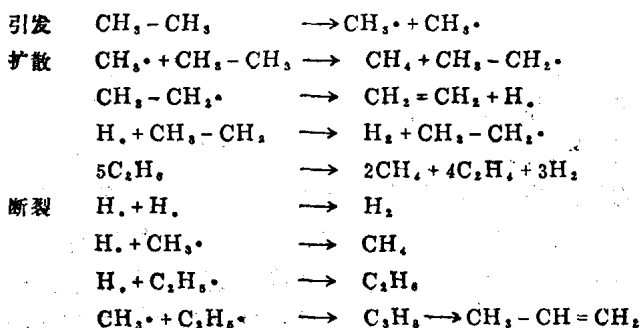
烃类高温裂解中发生的化学反应十分复杂。其复杂程度

随原料的分子量而增加，也同转化率有关。这是因为反应的一次产物又转化成越来越复杂的二次产物的结果。

一、一次反应

反应基的自由基特性是由 F.O. 赖斯所揭示的。开始是由 C—C 链均匀断链生成自由基。这些自由基通过从进入反应的烃那里取得一个氢原子而形成新的自由基，形成反应键。

1) 乙烷的情况 - 一次反应



2) 一般情况

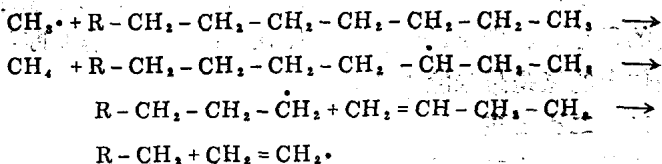
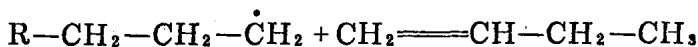
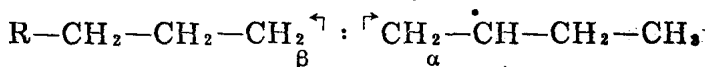


图 1-3 热裂解的反应机理

以较简单的乙烷为例，由于甲基与乙烷反应生成了乙基，乙基转而生成乙烯和氢基（原子氢），氢基再与乙烷分子反应又生成乙基，并如此周而复始（图 1-3）。由这样的机理，一个单个的甲基将引发大量乙烷成乙烯和氢。实际上，自由基在一些称为断裂反应中消失并导致链的终止。其

情况经常是自由基双双消失而生成一个稳定的分子。已证明，每当一个新的链被引发，就生成一个甲烷分子。因此，乙烷裂解生成的一次产品是氢、甲烷和乙烯。

在最一般的情况下，例如在一种长链烷烃裂解时，因C—C链的断裂生成的自由基与这种烃的一个碳原子反应，从而生成了一种新的自由基。自由基在β位置上的键分裂，使这个自由基稳定，这就是β位断裂：



分子的这种断裂方式只涉及到电子的变动而无任何物质的转移，符合于化学上常被证实的减少结构变化的一般原则。

新的自由基或是将其未结合的电子转移给新的烃分子而本身转成烷烃，或是重新在β位断裂。因此，烷基连续分解成烯烃分子，一直到剩下的自由基或变成一个氢原子，或变成甲基或乙基，用于作引发剂，然后这种循环又重新开始。

实际上，从烷基取出氢并不是随机性的，它取决于碳原子取代的程度。叔碳上的C—H键比在仲碳上的更容易断裂，而伯位上的氢是最难除去的。

二、二次反应

可以列举的二次反应有：在一次反应中生成的烯烃的高温裂解；烯烃加氢和脱氧反应生成烷烃、二烯烃和炔烃，还有聚合反应；缩合反应，它导致生成环状二烯烃和芳烃以及聚合反应。

在一次反应越深入时，则继一次反应发生的二级反应也越多，换言之，转化率很关键（高深度裂解）。

另外，在转化率低的情况下测定裂解速度表明，一次反