

杨
劲
编

基本有机原料

生产工艺学

石油大学出版社

基本有机原料生产工艺学

杨 劲 编

石 油 大 学 出 版 社

鲁新登字 10 号

内 容 提 要

本书的基本内容是烯烃、芳烃、二烯烃等这些基本有机原料的生产原理及工艺。鉴于基本有机原料的生产原料在生产成本中占据很大分量,所以,首先在第一章介绍了天然气和石油,并在有关章节阐述了石油烃性质与烯烃生产效益的关系。

该书兼顾了理论与生产实践,取材上尽力反映世界上乙烯工程的新技术、新动向,联系电子计算机的运用,并有例题和习题。本书是大学本科石油加工专业的专业课教材,也可供初步涉足乙烯工程的科技工作者参考。

基本有机原料生产工艺学

杨 劲 编

石油大学出版社出版

(山东省 东营市)

新华书店发行

山东省东营新华印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 13.875 印张 360 千字

1994 年 9 月第 1 版 1994 年 9 月第 1 次印刷

印数 1—1500 册

ISBN 7-5636-0503-7/O₃ · 17

定价: 8.00 元

前 言

近几十年以来,我国的以乙稀工程为龙头的基本有机化学工业在加速发展。为适应这一形势需要,各院校有关专业建设、课程设置在加强,有关教材建设应更加繁荣。

石油大学炼制系,自 1971 年以来,一直在编写种种内部教材,适应了教学之需。本书就是在以往二十年来教学实践前提下,在内部教材基础上产生的,就教材建设而言,仍是一次尝试。

本书的课程设在《物理化学》、《化工原理》(《化学工程》)、《炼油工程》(上册,主要内容是油品性质与其初步加工)、《计算机语言》等的学习之后,在毕业设计(毕业论文)之前,与其他专业课程相辅相成,并行不悖。

石油炼制工业与石油化学工业,二者之间既没有绝对界线,内部又相互联系。石油加工的步骤多、中间产品及最终产品名目繁多、工艺技术类型多、总流程长,所涉及的知识广,覆盖的学科多,所以,有关教材内容的取舍和结构的确定,作法不一。本书在内容和结构上以国家急需的又是吨位大的基本有机原料生产过程为取舍依据和安排依据,以便处理好内容多与学时有限的矛盾,也为初始涉足石油化工的技术人员提供一种参考书。

专业课的任务与目的是使学生在基础理论学习过的基础上,建立实际工程概念,强化以讲求经济效益、社会效益为最终目的的现代化生产观念,因而,要为他们展现理论应用的天地,为他们提供充实的又有代表性的学习素材。通过学习,达到培养他们研究、分析、处理实际问题的能力,达到诱发他们的独立思维及创造精神的目的。

编写的指导思想是:以石油及天然气的加工利用为核心内容。

少写煤炭及农副产品的加工利用；内容要新，要反映近年来世界上的及我国引进的装备及工艺，即使象液相吸附分离芳烃这样的新工艺，尽管理论方面的资料不充分，也加以介绍，目的在于给人以启迪；重点与一般相结合，以热过程和均相气相反应的烯烃生产工艺为重点，其他工艺为一般；注重图表数据的运用，给读者以充实感，但又要有别于手册之类的编写；在不能面面俱到时要“搭桥”，要表明某些内容与其他课程的联系，便于读者深入学习；每章给出一定量的习题，以提高读者学习兴趣；鉴于计量单位的统一有一过程，国际上，工程性文献，甚至国际石油会议资料的计量单位多制并存，因而，对于原始、参考资料，不硬性地改动其中的非国际单位制单位及相应数据，象对待某些引进资料就是这样。但是，在书末，给出单位换算关系表，以利换算，使读者掌握国际单位制。

本书将石油及天然气框定为起始原料；将烯烃、二烯烃及芳烃等这些大吨位的上游石油加工产品框定为基本有机原料，所谓“原料”是就中游石油加工过程和下游石油加工过程而言的；依势，将从基本有机原料出发而加工出来的种种产品框定为有机原料，此处的所谓“原料”是就下游石油加工而言的；从有机原料出发，一般说，可以制得最终的可用产品了。因习惯不同，有的文献将烯烃、二烯烃及芳烃等命名为基础原料，将此后的产物命名为基本有机原料，这不是本质差异，重要的是弄明白各名词的含义。

朱亚杰、汤谓龙先生是治学模范，从他们那里学到了也继承了不少好的编写教材经验，没有他们的示范和帮助，这一教材是难以编成的。编写过程中，张文慧同志提供了很好的参考文献，齐月玲同志精心绘制了插图，郑华同志认真设计了封面，在此一并表示谢意。

编者学识有限，加之人力单薄，书中舛误、缺点会有的。尽管如此，因迫于教学需要，仍拿出来接受实践检验。欢迎读者指正、批评。

除了已列出的参考文献外，在编写过程中还参考了齐鲁石油

化工公司所辖的厂家等部门的一些现场技术资料,这些技术资料尚未成册、出版,未予一一列出,在此特意向提供技术资料的厂家表示谢意。

编 者

一九九三年元月

目 录

概 论	(1)
第一章 基本有机化学工业的原料	(14)
第一节 气体原料	(14)
§-1 天然气	(14)
§-2 炼厂气	(35)
§-3 焦炉气	(36)
第二节 液体原料	(37)
§-1 石油烃的氢含量与碳氢比	(37)
§-2 油品的平均分子式与其氢饱和度	(40)
§-3 石油烃的关联指数 <i>BMC1</i>	(42)
第二章 烃类热裂解反应	(47)
第一节 裂解过程的化学变化及其热力学分析	(47)
§-1 烃类裂解的一次反应	(48)
§-2 裂解反应过程的热力学分析	(50)
§-3 烃类裂解的二次反应	(54)
第二节 裂解反应机理和动力学规律	(56)
§-1 自由基链反应机理	(56)
§-2 根据自由基链反应机理预测单体烃一次反应的 产品分布	(60)
§-3 裂解反应的动力学规律	(64)
§-4 二次反应和一次反应的关系	(79)
第三章 烯烃生产工艺	(83)
第一节 管式炉裂解生产烯烃的工艺流程	(84)
§-1 管式炉裂解简化流程	(84)

§-2	管式炉裂解热量回收流程	(85)
第二节	管式炉裂解工艺数据和物料衡算	(89)
§-1	管式炉裂解工艺数据	(89)
§-2	裂解过程的物料衡算	(92)
§-3	乙烷的循环裂解	(94)
第三节	裂解结果的影响因素	(97)
§-1	工艺条件对裂解结果的影响	(97)
§-2	石油烃的性质对其裂解结果的影响	(120)
§-3	不同裂解原料裂解条件的确定	(135)
第四章	裂解炉	(138)
第一节	裂解炉的结构和工作原理	(138)
§-1	管式裂解炉	(138)
§-2	蓄热式裂解炉	(140)
§-3	砂子裂解炉	(144)
第二节	裂解炉的工作特性	(148)
§-1	流动类型与停留时间分布	(148)
§-2	停留时间分布表示法—— 停留时间分布函数	(149)
§-3	裂解炉的工作特性	(150)
第三节	管式裂解炉炉型及其演变	(151)
§-1	管式裂解炉炉型	(152)
§-2	裂解炉炉型的演变	(160)
第四节	管式裂解炉的热量衡算	(173)
§-1	管式裂解炉的热负荷	(173)
§-2	管式裂解炉的热量衡算	(179)
第五章	管式裂解炉反应管的工艺设计	(203)
第一节	管式裂解炉的任务及工艺设计目标	(203)
第二节	反应管经验计算法	(205)
第三节	反应管电子计算机算法	(208)

§-1 数学模型的建立	(209)
§-2 计算过程逻辑框图与计算结果	(219)
第六章 裂解产物的急冷与初分	(225)
第一节 急冷系统的评价	(225)
第二节 急冷热交换器的类型和控制	(230)
第三节 急冷换热-分馏流程的经济效益分析	(239)
第四节 急冷废热锅炉的热力计算	(241)
第七章 裂解气的净化与深冷分离	(252)
第一节 裂解气的净化	(257)
§-1 酸性气体脱除	(257)
§-2 脱水(干燥)	(260)
§-3 脱炔	(267)
第二节 深冷分离法	(273)
§-1 深冷分离流程	(273)
§-2 脱甲烷过程	(278)
§-3 乙烯塔设计参数对比分析	(288)
§-4 乙烯装置计算机最优化控制	(291)
第八章 芳烃生产工艺	(297)
第一节 芳烃的性质与用途	(298)
§-1 芳烃的性质	(298)
§-2 芳烃的用途	(300)
第二节 芳烃的转化	(306)
§-1 二甲苯异构化	(307)
§-2 芳烃歧化及烷基转移	(314)
第三节 芳烃分离	(322)
§-1 芳烃车间概况及特征	(323)
§-2 对二甲苯的吸附分离	(326)
第九章 丁二烯及异戊二烯生产工艺	(345)
第一节 概 说	(345)

第二节	1,3-丁二烯的生产原理及工艺	(351)
§-1	1,3 丁二烯生产路线的演变	(351)
§-2	正丁烯催化脱氢法生产丁二烯	(352)
§-3	丁烯氧化脱氢法生产丁二烯	(359)
第三节	异戊二烯的生产原理及工艺	(381)
§-1	美国 Shell 公司的异戊烯脱氢法	(382)
§-2	ARGO 乙腈萃取法	(385)
第十章	乙炔、萘、异丁烯以及含氧化合物	(390)
第一节	乙 炔	(390)
§-1	乙炔的性质与用途	(390)
§-2	乙炔的生产原理和工艺	(393)
第二节	萘	(400)
§-1	萘的性质与用途	(400)
§-2	萘的制备	(401)
第三节	异 丁 烯	(402)
§-1	异丁烯的特性及生产路线	(402)
§-2	MTBE 的地位	(409)
第四节	含氧化合物发展动态	(411)
附 录		(418)
参考文献		(433)

概 论

有机化学工业的起始原料有三大来源：一是农副产品；二是煤炭；三是石油及天然气。以石油及天然气为起始原料的有机化学工业称为石油化学工业，石油化学工业简称石油化工。石油化工是一新兴工业部门，也是热门，在有机化工领域已占绝对优势。石油化工是国民经济的重要支柱之一，其产品琳琅满目，极大地活跃了社会生活。基本有机原料工业在石油化工构成中是基础，具有重要地位，世界各国竞相发展其石油化工的时候，无不从基本有机原料这一环节入手，显然，学习基本有机原料生产工艺学这门课程具有重要意义。

一、石油化学工业概貌

石油与原油二者在含义上是有区别的。石油一词来源于拉丁语 Petro(岩石)与 Oleum(油)，二者拼起来即石油(Petroleum)。根据美国石油化学家瓦拉斯(Wallace)的定义，一切天然碳氢化合物，不管它是气体、液体、固体(煤炭除外)或它们的混合物，统称石油。而原油(Crude oil)指的是自油井中所采出的液体油料。按这个定义来说，石油包括原油、天然气、天然汽油、地蜡、地沥青及油页岩干馏油等。不过，在日常术语中一般将石油与原油二词交换使用或相提并论。本书在以后的叙述中也沿用人们的习惯，石油指的是原油。

石油按其加工与用途来划分有两大分支：一是经过炼制生产各种燃料油、润滑油、润滑油脂、石蜡、沥青等产品；二是首先进行分馏，得到馏分油，馏分油再进行热裂解、分离、合成等工序生产各种石油化学制品。前一支是石油炼制体系，后一支是石油化工体系，二者是相互依存相互联系的。石油化工是一个庞大而复杂的工业部门，其产品多达五千多种，要把它描绘清楚，需要一部小百

科全书。这里，不妨从石油的加工过程和产品类别这两方面认识一下石油化工概貌。

石油化工概貌如图 0-1 所示。石油化工包括以下三大生产过程：

基本有机化工生产过程；

有机化工生产过程；

高分子化工生产过程。

基本有机化工生产过程是以石油和天然气为起始原料，经过炼制、热裂解、分离等步骤制得三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）、三苯（苯、甲苯、二甲苯）、乙炔和萘等基本有机原料。有机化工生产过程是在“三烯三苯乙炔萘”的基础上，通过各种合成步骤制得醇、醛、酮、酸、酯、醚、腈类等有机原料。高分子化工生产过程是在有机原料的基础上，经过各种聚合、缩合步骤制得合成纤维、合成塑料、合成橡胶等最终产品，医药、农药、染料、涂料、胶粘剂等亦属最终产品之列。

基本有机化工生产过程的目的产物是基本有机原料，所以，基本有机原料生产工艺学这门课程在内容上和通常的基本有机化工工艺学、基本有机合成工艺学是类似的。

二、基本有机化工生产过程的特点

因原料的不同，有机化工可分为农副产品化工、煤化工、石油化工这三大范畴。就石油化工来说，其内部包括的生产环节多，总流程很长，要想发展石油化工，要统筹规划、严密组织、精心管理。但是，基本有机原料生产是整个石油化工的基础，发展基本有机原料工业是发展石油化工的根本。基本有机化工（基本有机原料化工）大致有以下几个特点：

1. 原料具有灵活性

原则上石油烃类都可以充当基本有机化工的原料，最轻的是乙烷、丙烷，然后是汽油、煤油馏分油，在特殊情况下原油、蜡油、渣油也可以作为基本有机化工的原料。例如，美国的原料构成中乙

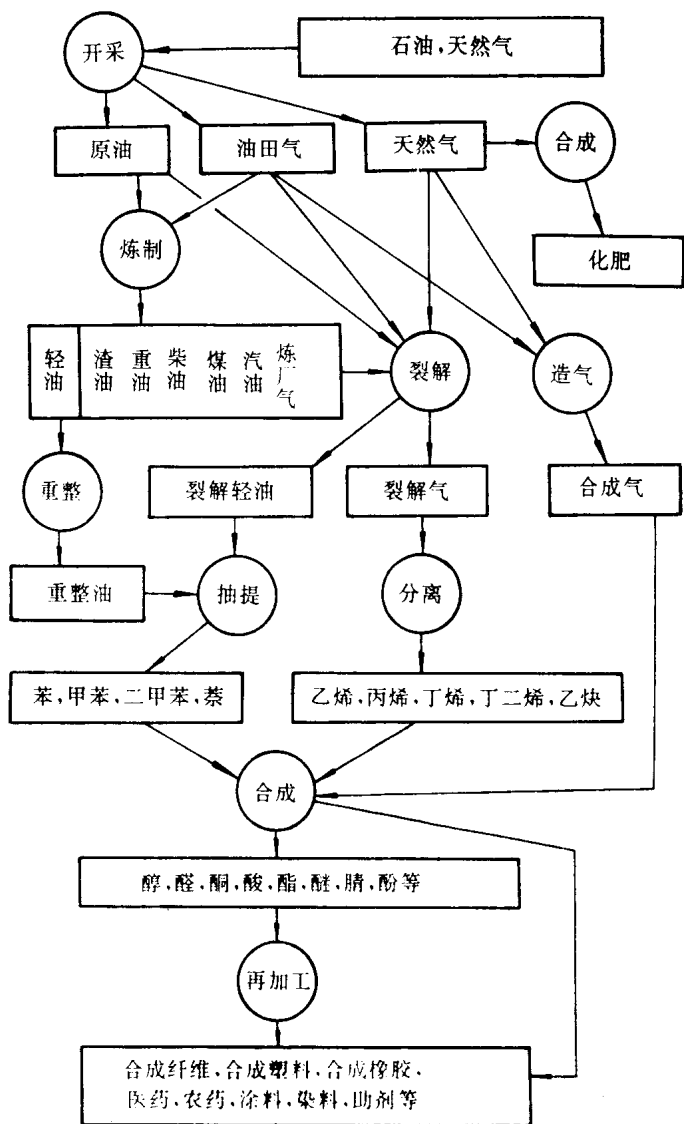


图 0-1 石油化工概貌

烷、丙烷占 60—70%，日本的原料立足于石脑油(Naphtha)，而我国的原油偏重，以煤油、柴油为原料较为现实。石油化工和石油炼制之间既有联系又有矛盾，如何从各自的实际情况出发，权衡石油化工和石油炼制的得失，合理利用石油及天然气资源，规划出自己的原料方案，对任何一个国家来说都是经常性的重要课题。

2. 产品多样性

基本有机化工的主要反应过程是石油烃裂解，石油烃裂解的产物中除了含有乙烯外，还含有丙烯、丁烯等，也含有一定数量的苯、甲苯、二甲苯等芳香烃，这些烯烃及芳香烃都是极为宝贵的基础原料。一个反应过程生成多种有用产品是石油烃裂解的显著特点，这一特点使得石油化工很快取代了煤化工并在全世界成为热门。

3. 生产规模逐步大型化

基本有机化工的生产规模经历了由小到大的发展变化过程，其原因首先在于，规模过小，比能耗（每生产一吨乙烯所消耗的能量）大；还在于，规模过小，联产物不便于综合利用。反之，生产规模足够大时比能耗才能降下来，联产物也便于加工、便于综合利用。基本有机化工装置有的叫做乙烯装置，乙烯装置的规模一般用年产乙烯的吨数表示。早先的乙烯装置仅一吨左右规模，以后逐步扩大到 10 万吨，30 万吨，70 万吨的规模。下列前西德莱茵烯烃工厂历年的乙烯生产能力反映了这一变化趋势：

1955 年	10 000 吨乙烯
1961 年	75 000 吨乙烯
1969 年	330 000 吨乙烯
1972 年	450 000 吨乙烯
1974 年	740 000 吨乙烯

日本的乙烯装置规模一般在 30 万吨至 45 万吨这一水平，我国引进的乙烯装置多数为 30 万吨规模。目前世界上没有出现更大

的乙烯装置。如前所述,装置大的优点是比能耗低,联产物便于加工利用;但是,大装置不灵活,经不起原料市场和产品销路波动的冲击。再者,装置越大,一次投资越高,相应的自动化设施费用也越多,管理也较困难,这些都是装置过大的缺点。看来,乙烯装置的最佳规模大致是 30 万吨至 45 万吨乙烯的年生产能力。

三、基本有机原料工业发展简史

基本有机原料的生产大致经过三个阶段,即初级阶段,煤化学阶段,石油化学阶段。

最早,人们是以农副产品的“发酵”和“干馏”的方法获得品种有限的有机原料,如粮食发酵制取酒精,木材干馏取得甲醇、丙酮、醋酸、苯酚等。

19 世纪后半期,钢铁工业的发展带动了炼焦工业的发展。用煤炼焦时,副产约 3% 的煤焦油,煤焦油富含苯、甲苯、萘等有用芳烃,将这些芳烃提取出来,为染料生产提供了充足原料。随后,人们用焦炭和石灰石融炼出电石(CaC_2),电石与水反应轻而易举地制得乙炔。由于乙炔的特有活性,从乙炔出发,可制得氯乙烯、醋酸乙烯、氯丁二烯、三氯乙烯、丙烯腈、乙醛、异戊二烯等有机原料,从这些有机原料出发,可以制得其他最终有用产品。因此,以乙炔为中心形成了重要的化学工业部门,这是煤化学最灿烂的历史阶段。

20 世纪初,煤化学工业正在蓬勃发展的同时萌芽了石油化学工业。1918 年美国美勒柯(Melco)化学公司从石油炼厂副产炼厂气(低级烷烃和烯烃的混合物)中分离出丙烯,丙烯与硫酸反应,然后水解而制得异丙醇。这一石油制醇法轰动了世界,是石油化工诞生的象征。1920 年美国标准石油公司(Esso Standard Co.)在新泽西州建立了由丙烯生产异丙醇的工厂。1924 年,美国联合电石和碳公司(Union Carbide and Carbon Co.)从天然气中分离出乙烷、丙烷,然后裂解而制得乙烯,再由乙烯制出二氯乙烷、氯乙醇,稍后又制得环氧乙烷。第二次世界大战期间石油化学工业发展尤为迅速,其影响远远压倒了煤炭化学工业。

电石是煤炭化学工业的骨干产品,是生产乙炔的原料,是衡量煤炭化学工业发展水准的标志。从表 0-1 电石年产量可以看出,自 60 年代以来,世界电石年产量呈逐年下降趋势,美国、日本也是这样。煤炭化学工业之所以慢慢失去竞争能力,其内因是电石生产成本低,融炼电石耗电量多,每吨电石要消耗 2800—3000kW·h 电量,而且,融炼电石、电石发生乙炔对环境污染严重。

表 0-1 电石年产量(单位:万吨)

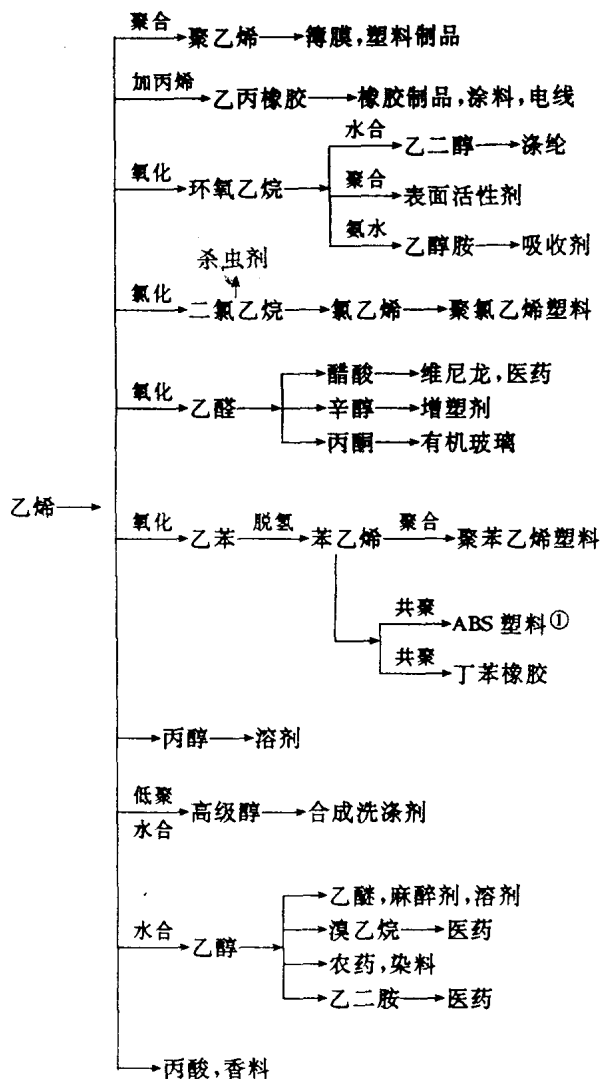
年 份	世 界	美 国	前 东 德	中 国	日 本
1960	612.8	99.2	92.3	—	121.0
1965	762.1	99.6	119.3	—	162.2
1970	669.9	71.8	133.5	—	124.9
1975	640.1	22.8	138.3	—	56.8
1980	408.1	23.5	128.5	152.0	55.0
1981	—	—	127.2	151.0	49.0
1982	—	—	126.0	167.4	48.3

前东德电石产量的势头不衰,原因是其煤炭资源丰富,电力工业发达,石油资源贫乏。我国电石年产量仍稳定在 160 多万吨水平,在世界上名列前茅,原因是石油化学工业起步晚,乙炔必须仰承于电石。

第二次世界大战之后,三大合成材料(合成纤维、合成塑料、合成橡胶)的发展促使基本有机原料工业以一日千里之势迅猛发展。美国 1955 年从天然气中制得的乙烯数量多达 138 万吨,其间,意大利、英国、西德也都有了相当大规模的基本有机原料工业。

由于乙烯、丙烯的分子结构中有双键,和烷烃相比,它们具有较大的反应活性,从乙烯或丙烯出发,可以制得多种多样的有用化学制品。从乙烯出发制备有用化学制品的方法和过程列于表 0-2,

表 0-2 乙烯系列产品的制备方法和过程



① ABS 塑料指由丙烯腈 (Acrylonitrile)、丁二烯 (Butadiene) 及苯乙烯 (Styrene) 合成的塑料。