



高等学校试用教材

基本有机化工工艺学

华东化工学院等合编

吴指南 主编

化学工业出版社

高等学校试用教材

基本有机化工工艺学

华东化工学院等合编

吴指南 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

根据基本有机化学工业生产的特点，本书介绍了各类重要反应单元及具有代表性产品的生产工艺。

全书共十二章分两篇，第一篇为原料篇，共三章，介绍烃类热裂解和芳烃转化两类反应单元和裂解气的净化与分离，着重讨论乙烯、丙烯、芳烃的生产工艺和裂解气的深冷分离方法。第二篇为合成篇，共九章，阐述了催化加氢、催化脱氢和催化氧化脱氢、均相催化氧化、非均相催化氧化、催化水合、羰基合成及氯化等七类反应单元的基本规律和特点，讨论了各类有代表性产品的生产工艺。此外，还介绍了反应过程物料和热量衡算的基本方法及基本有机化学工业的污染及防治等基本知识。

本书可作为化工系基本有机化工专业的试用教科书，也可供基本有机化工方面有关科技人员参阅。

高等学校试用教材
基本有机化工工艺学
华东化工学院等合编
吴指南 主编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₁₆ 印张28 字数796千字 印数1—12,650

1981年1月北京第1版 1981年1月北京第1次印刷

书号15063·3214(K·231) 定价2.85元



前 言

根据基本有机化学工业生产的特点,本书按反应单元分章阐述各类重要反应的基本规律、特点以及有关工艺问题。鉴于基本有机化学工业在产品生产中涉及到的反应类型甚多,本书只能择其重要者加以讨论,同时结合典型反应介绍有代表性产品的生产工艺,使一般与个别相结合,加深认识。全书除概论对基本有机化学工业的原料来源、及加工途径作一概括介绍外,分为原料篇和合成篇两篇,共十二章,介绍了九类单元反应和二十多种具有代表性的主要产品的生产工艺。在叙述每类反应时,着重应用学生所学的理论知识,分析其工艺特点,并根据不同反应类型,每章各有所侧重。在介绍产品生产工艺时,重点是在反应部分,以较多的篇幅分析和讨论各参数对反应的影响、工艺条件的确定和反应设备的选型。同时对不同工艺路线和流程的技术经济指标、能量的回收和利用、副产物的综合利用等方面的工艺问题,结合不同反应和产品的生产工艺分别作了论述。对所介绍的产品生产方法和工艺流程尽可能体现先进性。原料路线则以石油为主,天然气和煤的利用也有所反映。对于多步骤生产的重要产品,是按各步不同的反应类型分别在有关章节中讨论。

此外还设有“反应过程的物料和热量衡算”与“基本有机化学工业的污染及防治”两章,专门介绍这些方面的基本知识和方法。考虑到教材编排的连贯性,这两章安排在全书的最后,但在教学时可以分别结合有关章节,进行讲授。

本书第一、十一两章和附录由华南工学院黄用梗编写,第二、四两章由大连工学院郭树才编写,第三章由华东化工学院葛旭丹编写,概论和第五章由华东化工学院潘伯华编写,第六、七两章由华东化工学院吴指南编写,第八、十两章由山东化工学院单逢源编写,第九、十二两章由华东化工学院朱晓苓编写。全书由吴指南主编,天津大学陈洪钊主审。

由于我们编写工艺学教科书缺乏经验,有些章节资料不足,加之时间仓促,缺点和错误一定很多,深切希望各校在使用时,提出批评指正。

编者

一九七九年十二月

目 录

概论.....	1
第一节 基本有机化学工业的原料.....	1
第二节 基本有机化学工业的主要产品.....	13
第一篇 原 料 篇	
第一章 烃类热裂解.....	18
第一节 概述.....	18
第二节 热裂解过程的化学变化及热力学分析.....	19
一、烃类裂解的一次反应.....	19
二、烃类裂解的二次反应.....	22
第三节 热裂解反应机理和动力学规律.....	23
一、反应机理.....	23
二、动力学规律.....	26
第四节 影响裂解过程的诸因素.....	31
一、衡量裂解过程的几个常用指标.....	31
二、原料烃的组成对裂解结果的影响.....	34
三、操作条件的影响.....	39
第五节 烃类裂解生产乙烯和丙烯.....	45
一、管式炉裂解.....	46
二、裂解气的急冷、能量的回收及利用.....	56
三、计算机控制技术的应用.....	62
四、其它裂解方法简介.....	64
第六节 烃类裂解生产乙炔.....	67
一、裂解原料和裂解条件.....	68
二、甲烷氧化裂解制乙炔.....	69
三、烃类裂解生产乙烯、乙炔.....	69
四、乙炔的分离与提纯.....	71
第二章 裂解气的净化与分离.....	74
第一节 概述.....	74
第二节 裂解气的净化与压缩.....	76
一、酸性气体的脱除.....	76
二、脱水.....	78
三、脱炔.....	81
四、裂解气的压缩.....	84
第三节 深冷分离法.....	86

I

一、深冷分离流程	86
二、脱甲烷过程	89
三、乙烯塔和丙烯塔	96
四、能量的合理利用	100
第四节 吸收精馏法	106
第五节 裂解联产物的综合利用简介	107
一、甲烷、氢的利用	107
二、C ₄ 馏分的分离与利用	107
三、C ₅ 馏分的综合利用	110
四、从裂解汽油提取芳烃	112
第三章 芳烃的转化	116
第一节 概述	116
第二节 芳烃转化反应的化学过程	117
一、主要转化反应及其相互关系	117
二、反应机理简述	118
三、催化剂	120
第三节 芳烃的歧化和烷基转移	122
一、甲苯歧化的化学过程	123
二、工业生产方法	128
第四节 二甲苯的分离和异构化	131
一、二甲苯的分离	132
二、二甲苯的异构化	140
第五节 芳烃的烷基化	146
一、反应概述	146
二、烷基苯生产的工艺流程	149
第六节 烷基芳烃的脱烷基	152
一、方法简介	153
二、甲苯加氢脱烷基制苯的工艺过程	154

第二篇 合成篇

第四章 催化加氢	159
第一节 概述	159
第二节 催化加氢反应的一般规律	164
一、热力学分析	164
二、催化剂	167
三、作用物的结构与反应速度	169
四、动力学及反应条件	170
第三节 一氧化碳加氢合成甲醇	173
一、热力学分析	174
二、催化剂及反应条件	177

三、合成塔的结构和材质	180
四、工艺流程	182
第五章 催化脱氢和催化氧化脱氢	185
第一节 烃类催化脱氢反应的化学过程	187
一、热力学分析	187
二、主要副反应	190
三、催化剂	191
四、动力学和反应条件	193
第二节 催化脱氢工艺举例——乙苯脱氢合成苯乙烯	198
一、工艺流程	198
二、外加热管式反应器与绝热式反应器	200
第三节 烃类的催化氧化脱氢	205
一、反应简介	205
二、丁烯氧化脱氢合成丁二烯	207
第六章 均相催化氧化	211
第一节 概述	211
第二节 催化自动氧化	214
一、反应机理、催化剂和氧化促进剂	215
二、影响氧化反应过程的诸因素	217
三、氧化反应器	220
四、液相自动氧化工艺举例	222
第三节 络合催化氧化	231
一、烯烃钨盐络合催化氧化的化学过程	233
二、乙烯钨盐络合催化氧化制乙醛的工艺	241
三、丙烯和丁烯钨盐络合催化氧化制丙酮和甲乙酮	248
第四节 其它均相催化氧化反应	248
一、烯烃的液相环氧化	248
二、乙烯均相催化氧化直接合成乙二醇	252
第七章 非均相催化氧化	255
第一节 概述	255
第二节 烯烃的环氧化	256
一、乙烯的环氧化反应	256
二、催化剂与反应机理	257
三、影响反应诸因素	260
四、空气氧化法生产环氧乙烷的工艺流程	261
五、氧气氧化法生产环氧乙烷的工艺流程	264
第三节 具有 α -H烯烃的氧化	266
一、概述	266
二、丙烯氨氧化合成丙烯腈	269
第四节 氧化偶联反应	281

IV

一、氧化偶联反应的含义	281
二、乙烯与醋酸氧化偶联合成醋酸乙烯	282
第五节 芳烃的催化氧化	286
一、概述	286
二、催化剂	287
三、反应机理	287
四、邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐的工艺流程	288
第六节 氧化反应器	289
一、列管式固定床反应器	289
二、流化床反应器	292
第七节 氧化操作的安全技术	295
第八章 催化水合	297
第一节 概述	297
第二节 烯烃直接水合制醇	299
一、热力学分析	299
二、催化剂	302
三、反应机理和动力学	305
四、主要副反应	306
第三节 磷酸/硅藻土为催化剂的烯烃气相水合制醇	308
一、工艺参数的影响及其选择	308
二、乙烯气相水合制乙醇的工艺流程	310
三、水合反应器	314
四、丙烯气相直接水合制异丙醇	316
第四节 以硅钨酸为催化剂的烯烃液相水合制醇	317
第九章 羰基合成	322
第一节 概述	322
第二节 羰基合成的化学过程	324
一、主、副反应	324
二、热力学分析	324
三、催化剂、反应机理和动力学	325
四、烯烃结构对反应速度和正/异醛比例的影响	330
第三节 高压羰基合成法	332
一、反应条件的影响	332
二、(丁)辛醇生产工艺	336
三、反应器	342
四、副产物的综合利用	343
第四节 羰基合成法的改进	344
一、低压羰基合成法	344
二、一步法	346
三、均相固化催化剂	347

第五节 甲醇低压羰化制醋酸	347
第十章 氯化	351
第一节 烃的取代氯化	351
一、甲烷的热氯化	351
二、烯烃的热氯化	354
第二节 烃的加成氯化	357
一、乙烯液相氯化制二氯乙烷	357
二、乙炔气相加氯化氢合成氯乙烯	359
第三节 烃的氧氯化	360
一、氧氯化反应的发展及其工业意义	360
二、乙烯的氧氯化反应	362
三、乙烯气相氧氯化生产二氯乙烷工艺流程	366
四、二氯乙烷高温裂解制氯乙烯的工艺过程	369
第十一章 反应过程的物料及热量衡算	372
第一节 物料衡算	373
一、基本方法	373
二、一般反应过程的物料衡算	378
三、具有循环过程的物料衡算	389
第二节 热量衡算	395
一、主要方法和步骤	395
二、物理变化过程焓变的计算举例	399
三、气相连续反应过程的热量衡算	402
四、气液相连续反应过程的热量衡算	404
第十二章 基本有机化学工业的污染及防治	420
第一节 概说	420
第二节 污染物及其由来	421
一、废水和废气的特征	421
二、污染物的来源	422
三、主要污染物质	422
第三节 防治污染的主要措施	424
一、改革工艺和设备	424
二、综合利用和回收利用	426
第四节 污染物的处理方法	426
一、衡量水质污染的几个主要指标	427
二、废水处理方法简介	427
三、废气处理方法简介	433
附录	436

概 论

基本有机化学工业是化学工业中重要的部门之一，它的任务是：利用自然界中大量存在的煤、石油、天然气等原料，通过各种化学加工方法，制成一系列重要的基本有机产品。如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙炔、萘、苯乙烯、醇、醛、酮、卤代物、羧酸及其衍生物，环氧化合物、含氮化合物等。这些产品主要是作为三大合成材料（塑料、合成纤维及合成橡胶）的单体，和合成洗涤剂、表面活性剂、染料、医药、农药、香料、涂料等有机化学工业的原料及中间体。还有一些产品本身即为成品具有独立用途而直接得到应用。如作为油漆工业、油脂工业及其他工业大量应用的溶剂、萃取剂、抗冻剂、增塑剂等。由此可见基本有机化学工业是一门重要的基础化学工业。它为其它化学工业的发展提供了重要的物质基础，与国民经济许多部门都有密切关系，是农业、国防、交通运输等工业部门的发展不可缺少的基础之一。

高分子化学工业是一门新兴的化学工业，它不只单纯作为天然材料的代用品大量提供国民经济各部门的需要，而且在某些性能方面比天然材料更为优越。如塑料作为一种合成材料已广泛地应用于农业和国防工业中，大量代替着木材、水泥、有色金属、钢铁等传统的结构材料。但要发展三大合成材料工业就离不开基本有机原料和单体的生产。近年来有60%左右的乙烯用来生产塑料和合成纤维。因此只有充分发展基本有机化学工业，才能为大力发展合成材料工业提供充足的原料。

基本有机化学工业对支援农业也起着重大的作用。不仅为农业现代化所使用的合成材料（橡胶、塑料制品）以及化肥、杀虫剂、除莠剂和植物生长激素等提供原料。而且，还可代替农业为国民经济各部门提供原料。如过去生产一吨酒精需要三吨粮食，现在用合成酒精代替粮食发酵制造酒精，对节约工业用粮，具有重要作用。

基本有机化学工业还为加强国防及促进尖端技术的发展提供产品。如特种溶剂、高能燃料及特殊性能的合成材料单体等。因此基本有机化学工业的发展在一定程度上可以反映出一个国家的工业水平及科学技术发达的程度。

乙烯是基本有机化学工业最重要的产品。它的发展带动着其它基本有机产品生产的发展，因此乙烯产量往往标志着一个国家基本有机化学工业发展的水平。1960年乙烯的世界年产量为360万吨，1970年上升到1900万吨，1976年已达2700万吨，预计1980年将达到4000万吨。近二十年来，在世界范围内不仅在乙烯产量上增加了将近十倍，其它基本有机化学工业产品的生产也有了很大的增长。并在开发新工艺、新技术、简化生产方法、降低能耗、开辟新的原料路线、提供新产品、减少公害等方面都取得了较大的进展。生产自动化的程度也有了很大的提高，有些产品的生产过程已实现了电子计算机控制。现代科学技术的发展为基本有机化学工业生产技术的进步开辟了道路，并将继续推进其向前发展。

第一节 基本有机化学工业的原料

基本有机化学工业的原料经历了一场变革。在二十世纪初期，主要是以煤为基础，用煤焦油中的芳烃来制造染料、香料和药物等；后来利用由煤得到的电石，发展了乙炔化学工

业，用乙炔来生产乙醛、醋酸、丙酮等化工原料，及三大合成材料的单体。在三十年代开始以石油为原料生产基本有机产品。由于石油、天然气资源丰富，可供大规模制取乙烯、丙烯等低级烯烃，成本较低。以它们为原料比以乙炔为原料可制取的基本有机产品，其品种要多得多。在五十年代初期各国竞相发展以石油为原料的基本有机化学工业，从而出现了新兴的“石油化学工业”。石油化学工业的突飞猛进，已取代了煤在有机合成工业中的统治地位，而构成了近代有机合成工业的骨架，使基本有机化学工业的原料结构发生了很大的变化，这是基本有机化学工业的一次技术革命。可以说，过去用其它原料制造的绝大多数大宗基本有机化工产品，现在几乎都可以从石油制得。

一、天然气及其加工产品

1. 天然气的组成

天然气是埋藏在地下的可燃性气体。它主要由甲烷、乙烷、丙烷和丁烷组成，并含有少量戊烷以上重组分。并含有二氧化碳、氮、硫化氢、氨等杂质。

天然气中的硫化氢和二氧化碳的含量有时是较多的（当与水共存时），对开采天然气的管道有强烈的腐蚀作用。很多地方产出的天然气中含有相当量的氮。氮是惰性气体，但它的含量增加会降低天然气的开采率和利用率。

根据天然气中甲烷和其他烃类的含量不同，将天然气分为干气和湿气两种。干气的主要成分是甲烷，甲烷以外的烷烃很少。我国天然气极为丰富，大部分为干气。湿气除甲烷外还有其它低级烷烃。

各种天然气的成分随产地不同而异，甚至随开采的时间和气象条件不同也有变化。代表性的天然气组成如表 1。

表 1 天然气的代表性组成

编号	CH ₄	C ₂ 以上烷烃	CO ₂	N ₂	H ₂ S	比重	编号	CH ₄	C ₂ 以上烷烃	CO ₂	N ₂	H ₂ S	比重
1	96.5	—	1.4	2.1	—	0.58	3	67.6	31.3	—	1.1	—	0.71
2	86.7	9.5	1.7	2.1	—	0.63	4	23.6	69.7	2.5	1.3	2.9	0.91

从表中数据可知，含C₂以上烷烃愈多，天然气的比重就愈大，故可从测定比重来推知它的性质。

油田气是随石油一起开采出来的气体，又称石油伴生气。油田气几乎全是饱和的碳氢化合物。主要含甲烷、乙烷、丙烷和丁烷，以及少量的轻汽油。此外也含有杂质硫化氢、二氧化碳和氢。油田气中丙烷、丁烷能以“液化气体”的形式分离出来，这种液化气体又称“液化石油气”。油田气中C₅以上烷烃能以“气体汽油”的形式分离出来，这种气体汽油称凝析油。几种油田气成分见表 2。

2. 天然气的利用

天然气的利用主要有两个方面：作燃料和化工原料。天然气的化工利用主要有三个途径：（1）经转化先制成合成气（CO + H₂）或含氢很高的气体，然后进一步合成甲醇、高级醇、合成氨等。（2）经部分氧化以制造乙炔，发展乙炔化学工业。（3）直接用以生产各种化工产品。例如炭黑、氢氰酸、各种氯代甲烷、硝基甲烷、甲醇、甲醛等。

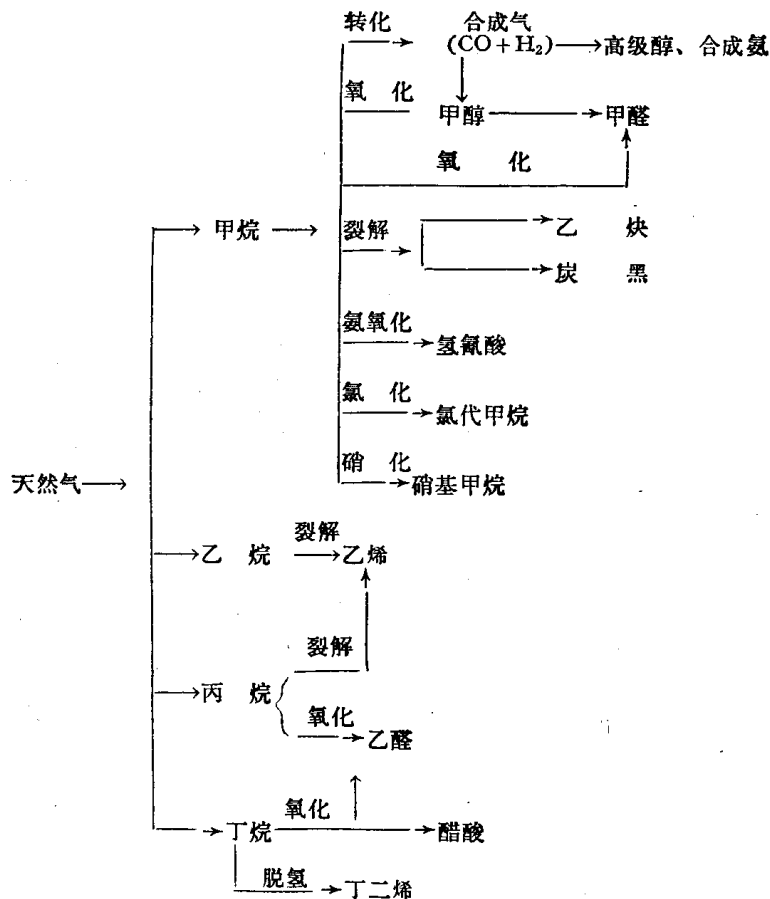
湿天然气经脱硫、脱水预处理后，用压缩冷冻或深冷等方法可将其中的乙烷、丙烷、丁

表 2 几种油田气成分, % (体)

甲 烷	乙 烷	丙烷以上	氮	氢	二氧化碳
90—93	3—4	2	1—2	0.04	0.1
77—90	6—9	2—5	0.3—3	0.03—0.12	0—0.02
74—84	2—4	1—4	1—3	0.06—0.3	—

烷等馏分分离出来, 进一步加以利用。乙烷和丙烷是裂解制乙烯和丙烯的重要气态原料。丙烷、丁烷氧化可制乙醛和醋酸。天然气的化工利用途径如表 3。

表 3 天然气的化学加工方向



二、石油及其加工产物

石油是一种有气味的粘稠状的液体。其色泽一般是黄到黑褐色, 色泽深浅与比重 (比重约 0.75—1) 大小有关, 也与所含不同组成有关。

石油组成非常复杂, 主要是由碳、氢两元素组成的各种烃类, 并含有少量含氮、含氧和含硫的化合物。各种元素的平均含量是:

C	83—87%
H	11—14%
O, S, N	1%

石油中所含烃类有烷烃、环烷烃和芳香烃三种。根据其所含烃类主要成分的不同可以把石油

分为三大类：烷基石油（石蜡基石油）、环烷基石油（沥青基石油）和混合基石油。我国所产的石油大多数属于石蜡基石油。如大庆原油就属低硫、低胶质、高石蜡烃类型石油，含有较多的高级直链烷烃。表4为大庆原油的主要物化性质。

表4 大庆原油的主要物化性质

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厘泊		至180℃时馏分量	10%
	恩氏粘度(50℃)	3.41厘泊		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% 熔点51—52℃		至260℃时馏分量	18%
	吸附法	28.7% 熔点19.51℃		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	15.9%
	硫(S)	0.11%	沥青质	0.98%	
分子量(平均)		300	残炭	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	
程	至120℃时馏分量	3%	灰分	0.02%	

石油中所含硫化物有硫化氢、硫醇(RSH)、硫醚(RSR)、二硫化物(RSSR)和环状硫化物等。多数石油含硫总量小于1%。这些硫化物都具有一种臭味，对设备有腐蚀性。有些硫化物如硫醚、二硫化物等本身对金属并无腐蚀作用。但受热后会分解生成腐蚀性较强的硫醇与硫化氢，特别是燃烧生成的二氧化硫在水介质中腐蚀性更强。二氧化碳能使催化剂中毒，并造成空气污染。所以除掉油品中的硫化物是石油加工过程中重要的一环。天然石油中氮化物含量在千分之几到万分之几，石油中胶质越多，含氮量也愈高。氮化物主要是吡咯、吡啶、喹啉和胺类(RNH₂)等。石油中氧的含量变化很大，从千分之几到1%。主要有环烷酸、酚类等。它们都呈酸性。而环烷酸、酚类也具有腐蚀性。

除此之外，石油中还有胶状物质（胶质、沥青质、沥青质酸）。胶状物质对热不稳定，很容易起叠合及分解作用。其结构非常复杂，具有很大的分子量，不挥发，绝大部分都集中在石油的残渣中。油品越重，所含胶状物质也越多。

从地下开采出来的未经加工处理的石油称为原油。原油一般不直接利用，须经过加工，制成各类石油产品。根据不同的需要对油品沸程的划分也略有不同。一般可分为：轻汽油(50—140℃)；汽油(140—200℃)；航空煤油(145—230℃)；煤油(180—310℃)、柴油(260—350℃)；润滑油(350—520℃)；重油(渣油)(>520℃)等。石油的主要用途是加工为各种石油产品，其中主要是制取各种液体燃料和润滑油。近二三十年来，随着基本有机化学工业的迅速发展，和原料路线的变化，石油已成为重要的化工原料。下面简单介绍几种

与基本有机化学工业有关的石油加工方法。

1. 常减压蒸馏

原油在蒸馏前，一般先经脱盐、脱水预处理。要求含盐量不大于 50 毫克/升，含盐量高时，会造成蒸馏装置严重腐蚀和炉管结盐垢，使加热炉迅速降低传热效果。要求含水量不超过 0.2%，含水量高时，会使装置消耗大量的额外燃料和冷却用水，并使装置处理能力大幅度降低。在加工含硫原油时，应在炼制过程中加入适当的碱性中和剂和缓蚀剂，以减少设备的腐蚀。常减压蒸馏的流程见图 1。

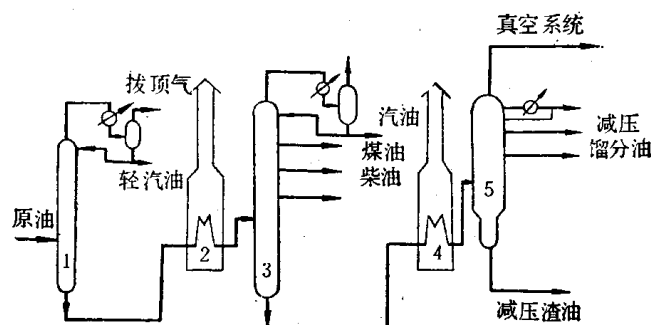


图 1 原油常减压蒸馏流程

1—初馏塔；2—常压炉；3—常压塔；4—减压炉；5—减压塔

原油经预热至 200—240℃ 后，入初馏塔。轻汽油和水蒸汽由初馏塔塔顶蒸出，经冷却至常温，入分离器分离掉水和未凝气体，分离器顶部逸出的气体称为“原油拔顶气”，约占原油的 0.15—0.4%。原油拔顶气含乙烷约 2—4%；丙烷约 30%；丁烷约 50%，其余为 C₅ 和夹带的少量 C₅ 以上组分。原油拔顶气是气态烃燃料，也是生产烯烃的裂解原料。

初馏塔塔顶轻汽油（国外称“石脑油”），是催化重整装置生产芳烃的原料，也是生产烯烃的裂解原料。初馏塔底油，送常压炉加热至 360—370℃，再入常压塔分割出汽油，终沸点可根据不同生产方案调整，一般最高不允许超过 204℃。常压塔第一侧线出煤油，第二侧线出柴油，为与二次加工汽油、煤油、柴油有所区别，由原油直接蒸馏出来的汽油、煤油和柴油分别称为“直馏”汽油，“直馏”煤油和“直馏”柴油，它们都可作为生产烯烃的裂解原料。

留在常压塔底的重组分称常压重油，为了避免在高温下蒸馏而导致组分进一步分解，采用减压操作。将常压重油在加热炉中加热至 380—400℃，入减压蒸馏塔，减压塔第一侧线可出减压柴油，一般把侧线产品通称减压馏分油。塔底为减压渣油。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”可作炼油厂的裂化原料和石油化工厂裂解制烯烃的原料。减压渣油大量用作锅炉燃料，也可作加氢裂化等原料。

2. 催化裂化

原油经常减压蒸馏得到的直馏汽油，一般不超过 25%。这是因为蒸馏过程是物理过程，直馏汽油量不可能超出原油中所含的汽油，而且主要是含直链烷烃，辛烷值低，质量差。裂化目的是将不能用作轻质燃料的常减压馏分油，加工成辛烷值较高的汽油等轻质燃料。裂化工艺大体上分为“热裂化”和“催化裂化”两种。热裂化是以加热方法即在 480—500℃ 和一定压力的条件下来完成。由于热裂化的产品质量较差，开工周期短等缺点，因此热裂化已被催化裂化所代替。

裂化是一个化学加工过程，主要发生着下列各种化学变化。从而得到各种不同产物。

(1) 原料中大分子烃分裂出氢气、低级烷烃和烯烃(含4个碳以下),而产生气态混合物,称热裂化气。

(2) 原料中的大分子烃裂化为4个到20个碳的烃,其结果是环烷烃、芳香烃和带有侧链的烃增多了,这就使汽油等馏分的产量增加,质量也提高了。

(3) 生成比原料烃的分子更大的物质,称为“裂化残渣油”。

(4) 裂化过程中,还可能有焦炭生成。

在催化剂上进行的裂化过程称为催化裂化,由于催化剂的存在,使过程可以在较低的温度和压力下进行。催化裂化由于采用了催化剂,促进了异构化、芳构化、环烷化等反应。故可以得到高辛烷值的汽油(辛烷值可达80以上)。催化裂化装置可分为:固定床、移动床和流化床三大类型。目前多采用硅酸铝催化剂的流化床反应器。流化床催化裂化流程如图2所示。

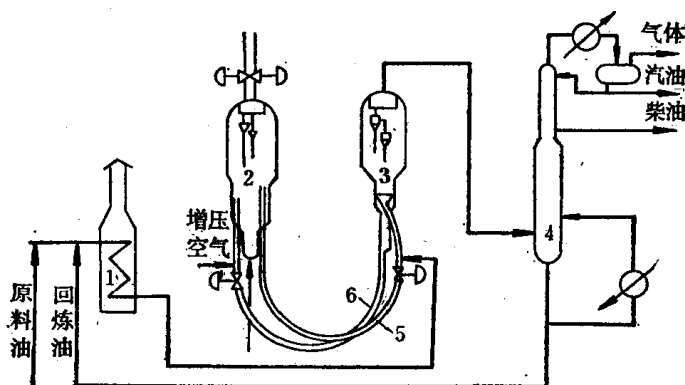


图2 催化裂化流程

1—加热炉; 2—再生器; 3—反应器; 4—分馏塔; 5—提升管(I); 6—提升管(II)

催化裂化原料油(主要是常减压馏分油)预热到360—380°C,用喷嘴雾化,喷入提升管(I)的上部,原料和再生后高温的催化剂接触后迅速汽化,油气带着催化剂一起向上经分布板进入反应器中进行裂解反应(油气线速0.5—1.0米/秒),反应的操作温度为450—480°C,主要依靠催化剂的循环量和原料油入口温度来控制,经催化裂化反应后的催化剂,附着有大量焦炭而失去活性,经提升管(I)输送至再生器,在这里鼓入空气烧焦活化,再生时的温度为570—600°C。再生后的催化剂,由提升管(I)送至反应器,再使其与原料油进行催化裂化反应。这样连续往返循环。反应后的热油气经二级旋风分离器除去其中绝大部分的催化剂粉末进入分馏塔,分割为汽油、柴油等组分。同时可得到副产催化裂化气,气体产率为10—17%(重)。因原料不同、所用的催化剂不同、和反应条件的差异,催化裂化气组成也不同。一般乙烯含量为3—4%;丙烯为13—20%;丁烯为15—30%;烷烃约占50%左右(均为重量百分数)。其组成如表5。

表5 催化裂化气组成举例

气体	%	气体	%	气体	%	气体	%
H ₂	0.1	C ₃ H ₈	7.0	1-C ₄ H ₈	9.2	顺-2-C ₄ H ₈	6.0
CH ₄	3.2	C ₃ H ₆	20.3	异-C ₄ H ₈	6.5	正-C ₆ H ₁₂	6.3
C ₂ H ₆	4.1	正-C ₄ H ₁₀	4.6	反-2-C ₄ H ₈	8.5	异-C ₆ H ₁₂	2.9
C ₂ H ₄	2.9	异-C ₄ H ₁₀	18.4				

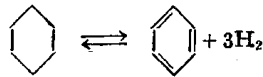
催化裂化气可作基本有机化学工业的原料。一个120万吨/年的催化裂化装置，约可副产丙烯38,000吨左右；异丁烯12,000吨左右；正丁烯45,000吨左右，都可直接用于生产各种基本有机化工产品。另外所含的大量烷烃是生产乙烯和丙烯的裂解原料。

3. 催化重整

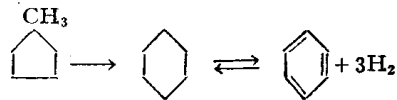
催化重整是使石油馏分经过化学加工转变为芳烃的重要方法之一。此法最初是用来生产高辛烷值的汽油，现在已成为生产芳烃的一个重要方法。工业上获得芳烃有三个途径：炼焦副产、石油烃类裂解副产和催化重整。以前芳烃的主要来源是从煤的炼焦副产煤焦油中回收得到。近来由于石油化学工业的兴起，开辟了从石油获取芳烃的新来源。用后两种方法生产芳烃的比重逐年在迅速增长。

催化重整是在铂催化剂作用下，使环烷和烷烃发生脱氢芳构化反应而形成芳烃。

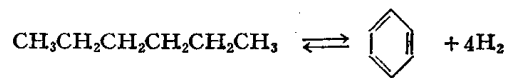
(1) 环烷烃脱氢芳构化



(2) 环烷烃异构化脱氢形成芳烃



(3) 烷烃脱氢芳构化



此外还有正构烷烃的异构化，加氢裂化等反应。正构烷烃的异构化反应对提高汽油辛烷值有利。但加氢裂化反应的发生，不利于芳烃的生成，且降低了液体产率，因而应尽量抑制这类反应。

经重整后得到的重整油含有30—50%的芳烃，还有50—70%的非芳烃。从重整油中提取芳烃工业上常用液液抽提的方法，即用一种对芳烃和非芳烃具有不同溶解能力的溶剂（如二乙二醇醚、环丁砜等），将所要的芳烃抽提出来，使芳烃和溶剂分离，洗涤后获得基本上不含非芳烃的各种芳烃混合物。再经精馏得到产品苯、甲苯和二甲苯。因此催化重整装置的工艺流程主要有三个组成部分，预处理及催化重整、抽提和精馏。预处理催化重整部分的工艺流程如图3。

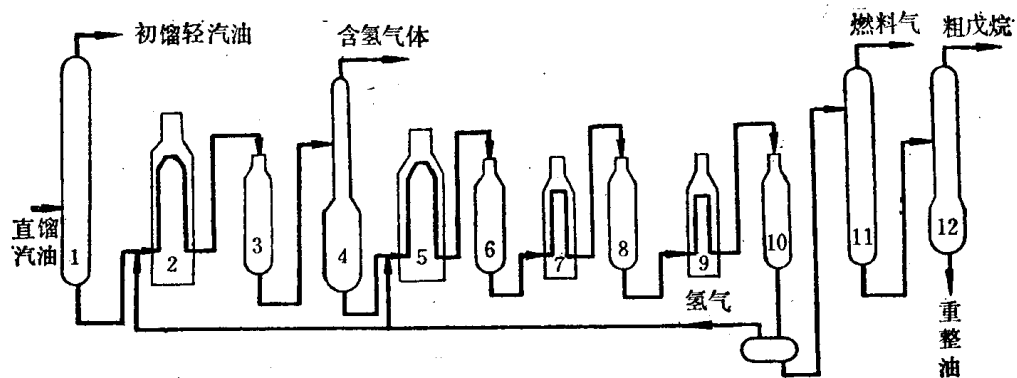


图3 催化重整流程

1—预分馏塔；2—预加氢加热炉；3—加氢反应器；4—预加氢汽提塔；5—第一加热炉；6—反应器（I）；7—第二加热炉；8—反应器（II）；9—第三加热炉；10—反应器（III）；11—稳定塔；12—脱戊烷塔

催化重整的原料油不宜过重，一般终沸点不得高于200℃，通常是以轻汽油为原料。重整过程中对原料杂质含量有一定的要求。如砷、铝、钼、汞、硫、氮等都会使催化剂中毒而失去活性。特别是铂催化剂对砷最为敏感，因此原料油含砷量不应大于0.1ppm。经过预分馏和加氢处理后的原料油（主要是脱砷、脱硫和脱氮）进入重整装置。原料油经第一加热炉，根据催化剂类型的不同，炉的出口温度控制在490—530℃之间，反应压力一般为25—30大气压。进入第一反应器，由于生成芳烃的反应都是强烈的吸热反应（反应热为627.9—837.2千焦/公斤重整进料），所以，一般重整反应分成三个反应器，中间加热以补偿热量消耗。经连续三次反应后便完成重整反应。再经加氢除烯烃及稳定塔和脱戊烷塔处理，塔底得重整油。重整油中芳烃经抽提后，所余下的部分称抽余油，可混入商品汽油，也可作为裂解制乙烯的原料。将抽提出来的混合芳烃经精馏后可分别得到纯苯、甲苯、二甲苯。一个每年处理10万吨轻汽油的铂重整装置，得到各种芳烃的产量大致如下：苯7000吨左右；甲苯13000吨左右；C₈芳烃7600吨左右；C₉芳烃4000吨左右，并副产一定量氢气。

近年来为了提高芳烃收率，发展了双金属（铂、铼）和多金属催化重整的新工艺，采用多金属重整，芳烃的总收率可提高至50%左右。

4. 加氢裂化

加氢裂化是六十年代发展起来的炼油新工艺。从化学观点来看，加氢裂化是在氢存在下进行的催化裂化反应。因为有氢存在，抑制了催化裂化时的脱氢缩合反应，因而避免了生焦，同时伴随有烃类加氢反应，所以称为加氢裂化。加氢裂化的工艺特点是：

(1) 生产灵活性大。加氢裂化可处理的原料油范围很广。对高硫、高氮、高芳烃的劣质重馏分都能加工。加氢裂化产品方案可根据需要进行调整。

(2) 产品收率高，质量好。在加氢裂化产品中含不饱和烃少，重芳烃少而非烃类杂质含量更少，所以安定性好，无腐蚀。特别是异构与正构烷烃比例远高于热力学平衡比例，因此得到的各种油品是优质燃料。生产柴油时收率高达87.5%（体）。生产航空煤油时收率高达85.7%（体）。加氢裂化副产气体则以含轻质异构烷烃为主。

目前工业上成熟的加氢裂化催化剂有非贵金属（Ni、Mo、W）催化剂和贵金属（Pd、Pt）催化剂两种。

加氢裂化各产品的组成如表6。

表6 减压柴油加氢裂解产品的组成

组成重量%	原 料			
	加 氢 裂 化 产 品			
	减 压 柴 油	加 氢 轻 油	加 氢 汽 油	加 氢 减 压 柴 油
烷 烃	22.5	24	27.7	74
环 烷 烃	39.0	43.2	56.1	24.6
芳 烃	37.5	32.6	16.2	1.2

由表可看出，加氢裂化产品中的加氢减压柴油，虽仍是重质油，但与减压柴油比较烷烃含量增加，重芳烃的含量显著减少，可作裂解制烯烃的原料。

综上所述从石油加工可得到基本有机化学工业原料主要途径如表7。