

有机化工工艺学

石油化工大专院校统编教材

有机化工工艺学

田春云 主编



中国石化出版社

中国石化出版社

石油化工大专院校统编教材

有机化工工艺学

田春云 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书为石油化工大专院校统编教材。全书共分九章，分别介绍了工业催化剂，烯烃、芳烃、炔烃的生产，以烯烃、芳烃、炔烃、合成气为原料的有机合成，以及化工工艺计算和化工工艺设计。各章之后均附有复习思考题，便于自学者的使用，书末附有参考文献。

本书适于高等工程专科化工工艺专业及相关专业的师生使用，也可供电大、业大、函授大学自修化工工艺专业的师生及生产、科研、设计部门的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化工工艺学/田春云主编. -北京:中国石化出版社,1998 石油化工大专院校统编教材

ISBN 7-80043-721-3

I. 有… II. 田… III. 有机化工-工艺学-高等学校-教材 IV. TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 04509 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)64241850

北京金剑照排厂排版

机械工业出版社京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 25.5 印张 652 千字印 1—3000

1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月第 1 次印刷

定价:27.00 元

前 言

本书是根据中国石化总公司 1995 年 3 月直属高校大专教材编写工作座谈会精神而编写的。本书以石油与天然气为原料，从烯烃、芳烃、炔烃、一碳化合物合成各种有机化工产品为出发点安排内容，充分反映了教材的实用性和针对性，体现了化工工程专科的特色。此外，本书增加了工业催化剂、化工工艺计算、化工工艺设计等章节，使本书的综合性、工艺性更强些。

本书共分九章，第三、七和八章由时维振执笔；第二和九章由张玉兰执笔；绪论和第一、四、五、六章和附录由田春云执笔并承担全书的统稿工作。

本书承天津大学许根慧教授主审，给本书提出了许多有益的指导，在此表示由衷的谢意。

在本书编写过程中，自始至终都得到抚顺石油学院和辽阳石油化工高等专科学校的领导的支持与鼓励，在此表示衷心的感谢。

书中不足之处，敬请读者给予批评指正。

编 者

1997. 3

目 录

绪论	(1)	一、烃类裂解一次反应	(72)
第一节 概述	(1)	二、烃类裂解二次反应	(75)
第二节 有机化工的生产过程	(2)	三、烃类裂解反应机理和动力学	(76)
一、原料来源	(2)	第二节 乙烯生产原料和操作条件	(78)
二、反应类型	(13)	一、乙烯生产原料的特性参数	(78)
三、主要特点	(16)	二、表示裂解过程的几个常用指标	(81)
四、主要产品	(17)	三、操作条件对裂解的影响	(83)
复习思考题	(18)	第三节 管式炉裂解工艺流程	(86)
第一章 工业催化剂	(19)	一、管式炉裂解制乙烯	(87)
第一节 催化剂吸附、表面积和孔结构	(19)	二、裂解气的急冷和急冷换热器	(91)
一、催化剂的吸附作用	(19)	三、管式炉的结焦与清焦	(93)
二、催化剂的表面积	(27)	四、USC 型炉裂解和急冷工艺	(94)
三、催化剂的孔结构	(29)	第四节 裂解气的净化与分离	(97)
第二节 催化作用	(31)	一、概述	(97)
一、催化作用的特征	(31)	二、酸性气体脱除	(97)
二、催化反应的分类	(32)	三、裂解气脱水	(100)
三、催化剂的反应性能	(33)	四、炔烃脱除	(102)
四、固体催化剂的结构组成	(33)	第五节 裂解气压缩	(106)
第三节 催化剂种类	(35)	一、压缩目的	(106)
一、金属催化剂	(35)	二、裂解气的多段压缩	(106)
二、金属氧化物半导体型催化剂	(40)	三、裂解气压缩流程	(107)
三、酸碱催化剂	(46)	第六节 裂解气分离系统能量利用	(108)
四、配位络合物催化剂	(56)	一、制冷和复叠制冷	(108)
五、催化剂工程进展	(63)	二、制冷和多级制冷循环能量合理利用	(109)
第四节 催化剂失活与再生	(65)	三、热泵	(110)
一、催化剂失活	(66)	四、中间冷凝器和中间再沸器及其作用	(111)
二、催化剂再生	(70)	五、SRV 精馏节能	(112)
复习思考题	(71)	第七节 脱甲烷塔	(113)
第二章 烃类裂解	(72)	一、概述	(113)
第一节 裂解反应和反应机理	(72)	二、操作参数的选择	(113)
		第八节 乙烯回收率	(114)
		一、影响乙烯回收率的因素	(114)
		二、影响脱甲烷塔顶乙烯损失	

的因素	(114)		
第九节 乙烯塔和丙烯塔	(117)		
一、乙烯塔	(117)		
二、丙烯塔	(118)		
第十节 裂解气深冷分离流程	(119)		
一、三种流程工艺	(119)		
二、三种流程比较	(121)		
复习思考题	(122)		
第三章 烯烃为原料的有机合成	(125)		
第一节 烯烃的主要产品和用途	(125)		
一、乙烯主要产品和用途	(125)		
二、丙烯主要产品和用途	(126)		
三、碳四烃主要产品和用途	(126)		
第二节 乙烯系列产品的生产	(127)		
一、环氧乙烷和乙二醇的生产	(127)		
二、乙烯氯化法生产氯乙烯	(137)		
三、乙醛和乙酸的生产	(146)		
四、乙酸乙烯酯的生产	(153)		
五、乙烯直接水合生产乙醇	(161)		
第三节 丙烯系列产品的生产	(165)		
一、丙三醇的生产	(165)		
二、丙烯氨氧化生产丙烯腈	(166)		
三、丙烯直接氧化生产丙烯酸	(174)		
复习思考题	(176)		
第四章 芳烃生产	(178)		
第一节 概述	(178)		
一、芳烃生产意义	(178)		
二、芳烃来源	(178)		
三、芳烃分离方法	(180)		
第二节 石油芳烃生产	(180)		
一、芳烃联合装置	(180)		
二、铂重整	(181)		
第三节 二甲苯生产	(184)		
一、二甲苯性质和用途	(184)		
二、二甲苯生产与甲苯歧化	(185)		
三、二甲苯分离	(191)		
四、二甲苯异构化	(198)		
复习思考题	(202)		
		第五章 芳烃为原料的有机合成	(203)
		第一节 环己烷生产	(204)
		一、催化剂	(204)
		二、影响因素分析	(205)
		三、工艺流程	(206)
		第二节 己二酸生产	(206)
		一、生产方法和反应原理	(206)
		二、工艺流程	(207)
		第三节 乙苯生产	(208)
		一、反应过程	(208)
		二、催化剂	(209)
		三、影响因素	(209)
		四、工艺流程	(210)
		第四节 苯乙烯生产	(212)
		一、催化剂	(213)
		二、影响因素	(214)
		三、工艺流程	(215)
		第五节 异丙苯法生产苯酚和丙酮	(219)
		一、异丙苯生产	(219)
		二、苯酚和丙酮生产	(221)
		第六节 对苯二甲酸生产	(224)
		一、反应过程	(224)
		二、对二甲苯高温氧化法工艺 流程	(224)
		三、对二甲苯低温氧化法	(225)
		四、对二甲苯分段氧化酯化法	(226)
		复习思考题	(226)
		第六章 乙炔及其系列产品生产	(227)
		第一节 乙炔生产	(227)
		一、方法简介	(227)
		二、热力学及动力学分析	(230)
		三、乙炔分离与提浓	(231)
		第二节 乙炔系列产品的生产	(232)
		一、乙炔与氯化氢加成生产 氯乙烯	(233)
		二、生产氯乙烯方法的比较	(233)
		三、乙炔其它用途	(234)
		复习思考题	(235)

第七章 合成气及其系列产品生产 (236)	三、气相连续反应过程的热量 衡算 (286)
第一节 合成气生产 (236)	四、气-液相连续反应过程的热量 衡算 (288)
一、合成方法和基本原理 (236)	第三节 反应器计算 (294)
二、催化剂和工艺条件 (237)	一、均相反应器 (295)
三、工艺流程 (239)	二、气-液相反应器 (297)
四、合成气净化 (240)	三、固定床反应器 (302)
第二节 一氧化碳加氢合成甲醇 (244)	四、流化床反应器 (305)
一、性质和用途 (244)	第四节 轻柴油裂解生产乙烯装置化工 工艺计算 (311)
二、反应原理 (245)	一、工艺流程 (311)
三、热力学分析 (245)	二、物料衡算 (313)
四、动力学规律 (248)	三、热量衡算 (318)
五、催化剂和工艺条件 (249)	四、设备计算 (324)
六、反应器结构 (251)	复习思考题 (330)
七、工艺流程 (253)	第九章 化工工艺设计 (331)
八、方法比较 (255)	第一节 工程项目建设程序 (331)
第三节 甲醇羰基合成乙酸 (256)	一、工程项目建设程序 (331)
一、反应原理 (256)	二、投资前期工作 (331)
二、催化剂 (256)	第二节 化工设计阶段 (334)
三、工艺流程与工艺条件 (258)	一、初步设计 (334)
四、主要优缺点 (259)	二、施工图设计 (335)
第四节 羰基合成 (259)	第三节 化工工艺设计 (336)
一、羰基合成反应类型 (259)	一、选择生产方法确定工艺路线 ... (336)
二、反应原理 (260)	二、工艺流程设计 (337)
三、催化剂 (261)	第四节 物料衡算和热量衡算 (341)
四、烯烃结构对反应速度和正/异醛 比例的影响 (262)	一、物料衡算的作用 (341)
五、高压法羰基合成 (263)	二、物料衡算的基本关系式 (341)
六、羰基合成的改进 (266)	三、物料衡算的步骤和方法 (341)
第五节 合成气与羰基合成 技术进展 (266)	四、生产全过程的物料衡算方法 ... (342)
复习思考题 (268)	第五节 工艺设备设计 (343)
第八章 化工工艺计算 (269)	一、设备设计和选型 (343)
第一节 物料衡算 (270)	二、定型设备的选用 (343)
一、一般反应过程的物料衡算 (270)	三、非定型设备的设计 (355)
二、具有循环过程的物料衡算 (276)	第六节 车间布置设计 (360)
第二节 热量衡算 (281)	一、车间布置设计的依据 (360)
一、方法和步骤 (282)	二、车间布置 (361)
二、物理变化过程焓变计算实例 ... (284)	三、车间布置的方法和步骤 (362)

四、车间布置设计的成品	(363)	四、电气专业	(385)
五、车间布置示例	(366)	五、自控专业	(385)
第七节 管道仪表流程图的设计	(370)	六、机械设备制造专业	(386)
一、绘制工艺管道仪表流程图	(370)	第九节 概算	(387)
二、典型设备管道仪表流程图		一、概述	(387)
的设计	(376)	二、概算的编制	(387)
三、管道仪表流程图的校核提纲 ...	(381)	三、综合概算表	(389)
第八节 工艺向其它专业提供条件	(382)	复习思考题	(389)
一、建筑专业	(383)	参考文献	(390)
二、供、排水专业	(383)	附录	(392)
三、供热、供冷专业	(384)		

绪 论

第一节 概 述

1. 有机化工工艺学的研究对象

化学工业是国家重要的经济部门之一,而有机化工又是化学工业的重要的基础组成部分,它与国民经济各部门有着广泛的联系。例如,发展三大合成材料(塑料、合成纤维、合成橡胶),就必须由有机化工提供原料和单体。此外,农业的发展与有机化工也密切相关,如化学肥料可使农作物达到增产的作用,化学农药、除草剂、杀虫剂、植物生长激素等可防止病虫害,提高农作物质量和达到增产的作用;塑料农膜可提前育苗、延长植物生长期;合成酒精可节省工业用粮。总之,有机化工对农业发展起着重大的作用。

其次,有机化工可为轻工、医药、通讯、建筑、重工业等提供原料或辅助材料,如日常生活中使用的洗涤剂、表面活性剂、染料、油漆涂料、工业溶剂、萃取剂、抗冻剂、化妆品、照相材料等,均来自有机化工原料和中间体,以及直接独立应用的产品。

有机化工也为国防工业和尖端科学技术提供特种化学品,如高能燃料以及尖端技术和核武器所需要的耐高温、耐辐射、耐腐蚀等的特殊功能材料。

交通运输部门所需要的合成燃料和各类交通工具的轮胎,以及铁路车辆、轮船、飞机内部装饰所用的大量塑料、粘合板等新型的高分子材料,也都与有机化工密切相关。因此,有机化工的发展,在一定程度上可反映出—个国家的科技和工业发展水平。

有机化工工艺是以大自然中大量存在的煤、石油与天然气以及农林副产品为原料,通过各种加工方法(以化学加工方法为主)制成一系列有机化工产品,这个过程称有机化工。对有机化工产品生产过程的工艺研究称为有机化工工艺学。它包括反应工艺原理的研究、原料路线的选择、生产方法的评比、各工艺参数的变化规律和相互影响、最佳操作条件的分析和制定合理的工艺流程等。

2. 有机化工工艺学的主要任务

(1) 原料路线的选择 同—种化工产品可从不同的原料出发制出相同的产品来,例如乙烯可以从酒精脱水来制取,也可以从轻油裂解来制取。

(2) 生产方法的评比 原料路线确定以后还有不同的生产手段和装备问题,它们的技术经济指标、能源消耗、三废治理也会各不相同,必须进行综合评比。

(3) 探讨工艺参数对反应的影响,确定最佳操作条件 一种生产方法确定后,可根据其操作条件,如原料配比、反应温度、反应压力、反应时间、催化剂用量等对反应的影响,确定最佳的操作参数,达到最佳的操作条件。

(4) 制定合理的工艺流程 综合以上各方面的条件,根据技术、经济对比、能源消耗、三废治理情况,制定出合理的工艺流程。

3. 有机化工的历史沿革

在人类的历史长河中,人们早就充分地利用丰富的天然有机物质,从事有机化合物的生

产。例如，人类很早就知道从发酵的葡萄中制取酒，并在醋酸菌的作用下使酒变成醋，还发现了用蒸馏方法精制酒，使酒精含量增高。

人类最初的生产活动，都是以大自然所提供的植物和动物等的有机体做为有机物的主要来源。其产品有酒、醋、植物油和动物脂肪，以及由它们制得的肥皂，由木材干馏获得的木焦酸，从牛乳中分离出乳酸，从尿中析离出脲酸等。直至 20 世纪初期人们从煤中提炼出煤焦油，又从煤焦油中分离出各种芳烃，才使煤成为有机化工的基本原料，促使染料、香料和药物得到了很大的发展。以后由煤制得电石，促使了乙炔工业的发展，因而从乙炔制取了乙醛、乙酸及其它合成材料的单体。从 30 年代开始，人们以石油为原料制取基本有机化工产品，大大地丰富了有机化工产品的来源。至 50 年代初，由于世界各国竞相发展以石油为原料的基本有机化工产品，所以促使石油化学工业(石油化工)的兴起和发展。60 年代初由于石油加工技术的重大突破，石油化工有了更大的发展。目前，世界各国均以石油和天然气为原料进行科学研究和生产，可望今后还会有更大的发展。

地球的资源是有限的，仅以石油资源为例，全世界预计储量为 1000 亿吨左右，可望开采 100 年左右。从 70 年代以来，人们在能源危机的情况下，已进行了新能源的开发工作。首先人们又开始关注煤炭的气化，综合利用水煤气的发展；以天然气为碳源发展 C_1 化学。 C_1 化学是指含一个碳原子的化合物，以及含 C_1 物种的金属有机单核、多核化合物和表面金属有机物的化学。 C_1 化学含有极其丰富的反应化学内容， C_1 化学具有广阔的应用前景，从煤基或天然气基合成气出发，可生产多种多样的化工产品以及高辛烷值汽油等重要能源。在未来的年代， C_1 化学可能是人类基础化学品摆脱单纯依赖石油资源的最有希望的新技术途径。但 C_1 化学的来源受经济性和原料输送等的限制，全面实行工业化还有一定问题，尚需进行深入的科学研究。

人类还将重新考虑和重视生物质资源，因为自然界中大量存在着含纤维素、半纤维素、淀粉、糖类和油脂的生物质，可供人类开发和利用。利用生物质资源经过酶的催化作用或化学物质的催化作用，可获得多种基本有机原料或化工产品，兴起的生物质化工，将把农林牧副渔的产物或废物加工成多种基本有机原料或化工产品。

综上所述，有机化工的原料来源是非常丰富的，但在 21 世纪中仍将以石油为主。

由于原料不同，反应原理、生产方法也不同，与其相匹配的各种工艺参数亦不同，所以工艺学的内容是丰富多彩的。随着生产原料的变化，有机化工工艺学的内容也随之而不同。

我国的有机化学工业在解放前是个很薄弱的工业，除了一些酿酒、制糖、日用化工工业以外，几乎没有什么像样的大型有机化学工业。随着 60 年代大庆油田的开发，我国的石油化工得到了迅猛发展。

第二节 有机化工的生产过程

一、原料来源

有机化工原料来源最初是粮食、秸秆、木屑等，进而是煤炭、石油和天然气。二次世界大战以后石油和天然气已成为主要的原料来源，70 年代中期以后以石油和天然气为原料的有机化工产品所占份额已超过 95%。

我国的有机化工原料结构也是随着石油和天然气开采量的增加而改变。以石油和天然气

为原料进行化学品的生产，通常称作石油化工。石油化工的兴起大大地改变了我国化学工业的性质和面貌；由于化学工业的原料转为石油与天然气，所以节省了大量粮食；由于石油化工企业技术先进、设备材质优良、仪表高度自动化，所以大大地提高了劳动生产率，并推动了我国的生产技术向现代化方向发展。

(一) 天然气及其加工

1. 天然气性质和组成

埋藏在地层内的可燃性气体称为天然气，它是由以甲烷为主的低分子量烷烃组成的混合物，还有一些氮、二氧化碳、硫化氢、氨等气体，通常还含有少量的惰性气体。根据天然气的来源，可分为气田气和油田气。

天然气单独蕴藏在地下可形成纯粹的气田，由气田采出的天然气，其主要成分是甲烷，称气田气。油田气，又称油田伴生气，它是伴随石油从油井中逸出来的天然气。开采前它与石油在地下是并存的，随着地层的高压溶解在石油中，采出地面后压力一降低，低分子烃以气态从石油中逸出，所以称为油田伴生气，并往往带有部分的 $C_5 \sim C_8$ 的烷烃蒸气(亦称气体汽油)。

气田气与油田气在化学组成上基本相同，都是以甲烷为主，只是油田气还含有相当数量的丙烷、丁烷、戊烷等较重组分。油田气随着油田开采时期的延续，其气量越来越少，通常每开采一吨石油可同时得到 $50m^3$ 左右的油田气，开采到后期采气量下降，并且气体烃中的高级烃含量增多。

根据油气中液态烃蒸气含量的不同，油田气可分为富气和贫气、干气和湿气。液态烃蒸气含量高的为富气或湿气；反之为贫气或干气。

气田气绝大部分是贫气，油田气可能是富气，也可能是贫气。

我国的气田气组成见表 0-1，我国的油田气的组成见表 0-2。

表 0-1 我国主要天然气产地的气体组成 [% (体积)]

地区天然气类别	四川地区					大庆地区				辽河油田		华北地区		胜利油田
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(1)	(2)	
C_1	93.01	97.84	87.58	92.36	85.35	82.76	84.56	71.4	91.05	90.78	78.80	83.5	74.31	92.07
C_2	0.8	1.07	0.17	1.09	1.79	5.76	5.29	10.06	1.64	3.27	10	8.28	11.90	3.1
C_3	0.2	0.15	0.07	0.33	0.57	5.88	5.21	10.19	2.70	1.46	6	3.28	6.75	2.32
C_4	0.05	0.1	—	0.17	0.38	2.6	2.29	5.03	2.23	0.93	3~4	1.13	3.56	0.86
$C_5 + C_6^+$	—	—	—	—	0.04	0.4	0.74	2.32	1.82	0.78	—	—	1.31	0.1
CO	0.02	0.14	0.03	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂	0.4	0.21	4.13	0.17	4.95	0.5	0.13	0.15	0.12	0.5	—	1.5	1.62	0.68
H ₂ S	2× 10 ⁻⁵ ~ 4× 10 ⁻⁵	0.03	1.22	4.25	5.25~ 7.5	2×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁵	—	—	2×10 ⁻⁵	—	—	—	—
H ₂	0.02	0.05	0.09	0.08	0.11	—	—	—	—	0.28	—	—	—	—
N ₂	5.5	0.53	6.48	0.93	1.43	1.59	1.78	1.2	0.46	1.5	—	2.1	0.55	0.84
Ne	—	0.05	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
不饱和烃 总有机硫/ [mg/m ³ (标)]	—	0.12	0.03	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	—	0.51	—	—	—	0.5	—	—	—	—

表 0-2 几种油田气组成

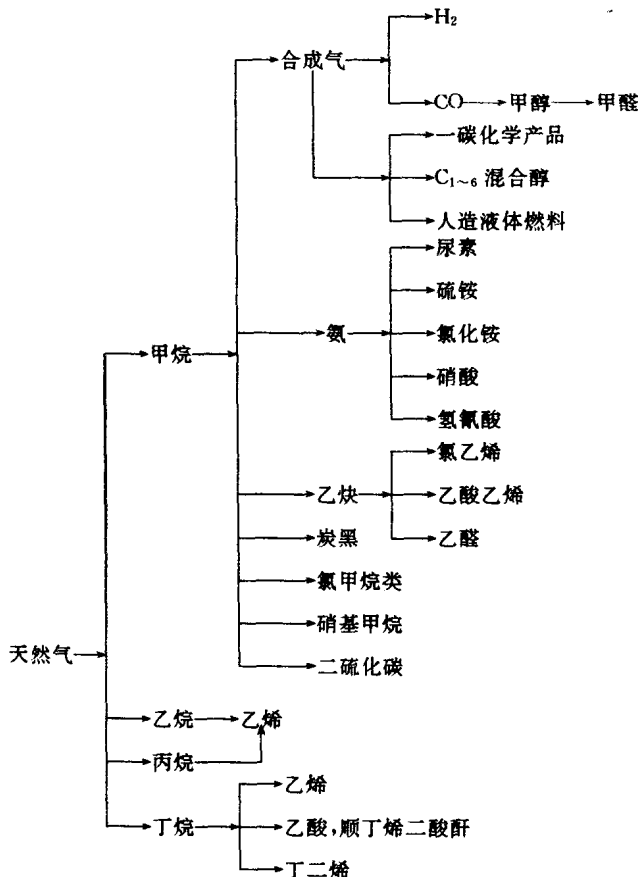
产地	组成/%(体积)								
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄ ⁺	CO ₂	H ₂ S	其它
大庆油田	79.75	1.9	7.6	5.62	其余				3.31
胜利油田	86.6	4.2	3.5	2.6	1.1	0.3	0.6	1.1	
大港油田	76.29	11.0	6.0	4.0	1.36			0.71	

2. 天然气的加工利用

天然气中的主要成分是甲烷，而甲烷的最常用的化工用途是制成合成气(CO+H₂)，然后再制造甲醇、合成氨、尿素及一碳化学品。甲烷在高温下在镍系催化剂作用下与水蒸气反应，或甲烷经部分燃烧亦可制成合成气。甲烷经电弧加热法或部分燃烧可制造乙炔，发展乙炔化工。甲烷可直接生产炭黑、氯代甲烷、硝基甲烷，与硫磺作用生成二硫化碳等。

天然气中的乙烷、丙烷、丁烷等经分离可做裂解原料制造乙烯和丙烯；丙烷和丁烷经氧化可制造各种含氧有机化合物。天然气的化工用途见表 0-3 所示。

表 0-3 天然气的化工用途



(二) 石油及其加工方法

1. 石油性质和组成

从油井里采出来的未加工处理的石油称天然石油，又称原油。原油是一种流动或半流动的粘稠的可燃性液体，其色泽为浅黄、暗绿、暗褐乃至暗黑色，通常大都是暗黑色。随着产

地的不同、组成成分的差异，分别具有芳香味或恶臭味，相对密度约在 0.78~0.98 之间，极个别原油的相对密度大于 1。我国各地原油的相对密度大都在 0.83~0.87 之间，属于轻质石油之列。

石油是一种由烃类和非烃类组成的非常复杂的多组分的混合物，其元素组成主要是碳、氢、氧、氮、硫等五种。其中碳含量占 84%~87%，氢含量占 11%~14%，两者共占 96%~99%；其余氧、氮、硫三元素总含量不超过 1%~4%，在大部分石油中其总含量不超过 1%。

石油中的含硫化合物如硫化氢、硫醇(RSH)等具有酸性，对设备有腐蚀作用；另一类含硫化合物如硫醚(RSR)、二硫化物(RSSR)和杂环化合物等呈中性，无腐蚀作用。但它们受热会分解生成硫醇、硫化氢，燃烧生成二氧化硫具有腐蚀性，并且这些含硫化合物都有一种臭味污染环境。多数石油含硫总量小于 1%，但即使少量硫化物也可使催化剂中毒，因此石油在加工之前必须除掉硫化物。

石油中的含氮化合物，如吡咯、吡啶、喹啉和胺类等的含量一般在 0.2%以下，含氮化合物能使某些催化剂中毒，故在石油加工和精制过程中必须将其脱除。

石油中的含氧化合物大约有 80%~90%是以胶状沥青状物质状态存在，余下的 10%是一些较简单的含氧化合物，包括酸性的环烷酸、脂肪酸、酚和一些中性物质如醛等。这些酸性含氧化合物具有腐蚀性，经碱洗可脱除。

石油按烃类相对含量多少可分为烷基石油(石蜡基石油)、环烷基石油(沥青基石油)、芳香基石油和中间基石油。我国石油大多属于烷基石油，如大庆原油就属于低碱、低硫、低胶质、高烷基石油。其余如玉门、延长、川中等地应归入中间基石油(属烷-环烷基石油)。表 0-4 为近年来我国主要原油和几种进口原油的性质。

表 0-4 近年来我国主要原油和几种进口原油的性质

性 质	大庆混合原油	胜利混合原油	辽河混合原油	伊朗原油	阿曼原油	米纳斯原油
密度/(kg/L)(20 C)	0.8613	0.8887	0.9223	0.8551	0.8519	0.8456
运动粘度/(mm ² /s) (50 C)	23.65	68.62	166.94	4.9	11.9	13.39
凝点/C	33.5	31	6.5	-4	<-20	34
含蜡量/(%吸附法)	33.53	20.65	7.44	5.46		29.33
沥青质/%	0.41	0.32	0.27	0.35		1.11 ^①
胶质/%	8.24	19.77	18.56	8.14		5.30 ^①
残炭/%	2.85	5.14	7.05	3.27	3.7	2.75
元素分析/%S	0.037~0.09 ^①	0.96	0.39	1.49	0.95	0.06
N		0.3		0.17	0.16	
金属分析/×10 ⁻⁶ Ni	1.06	23.1	63.78	13	6.6	8.3
V	0		1.6	18	6.3	10.0
馏程：初馏点/C	107	73				
200 C 馏出量/%	5.2	10.0	7.65	24.9	(190 C)17.24	11.0
300 C 馏出量/%	17.0	24.3	(340 C) 17	41.4	34.6	30.0

① 不同油样的分析数字。

2. 加工方法

原油一般不直接利用，需经过炼油厂加工制成各类石油产品，而炼油厂的加工流程又根据主要产品的不同而不同。炼油厂的流程大体分为三种类型，首先是燃料型，以生产汽油、煤

油、柴油等燃料为主；其次是燃料-润滑油型，除燃料外还生产各种润滑油；最后是燃料-化工型，除生产燃料外还生产各类化工产品的烃类原料。由于石油已逐渐取代了其他各类的有机合成的原料资源，迫使炼油厂也从单纯生产石油产品转化为综合利用石油资源的石油化工厂。目前，国内各类炼油厂的流程类型多向燃料-化工型转化。由于流程类型的不同，炼油生产装置亦有不同的组合方式，下面分别介绍各种炼油生产装置。

(1) 常减压蒸馏 常减压蒸馏是炼油厂必备的最常规的生产装置，原油通过它可直接得到各种燃料、润滑油馏分及裂化原料。原油中小于 350℃ 的轻质油含量约占 20%~30%。

原油在蒸馏前必须先脱盐、脱水，因为盐和水含量高会降低换热器、常压炉的热负荷并增加系统压力降；含盐量高会造成设备严重腐蚀，会使炉管结盐降低加热炉的传热效果。一般要求原油含盐小于 20mg/L，含水小于 0.5%。常减压蒸馏的流程见图 0-1 所示。

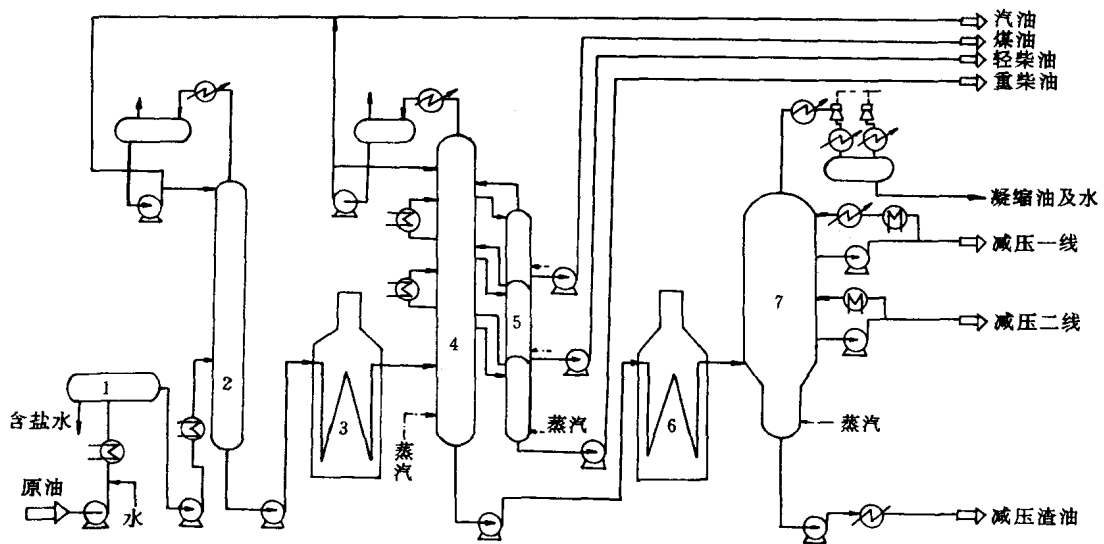


图 0-1 常减压蒸馏原理流程

1—脱盐罐；2—初馏塔；3—常压炉；4—常压塔；5—汽提塔；6—减压炉；7—减压塔

原油经脱盐后换热至约 220~250℃ 进入初馏塔。初馏塔顶蒸汽经冷却后进入分离器分离水分和未凝气体；该气体又称拔顶气，其中含 C_6 以下的轻烃组分一般作燃料用或作生产乙烯的裂解原料。分离器底部的产品为轻汽油（又称石脑油），是生产乙烯和芳烃的原料。初馏塔塔底油送至常压加热炉加热到 360~370℃，进入常压塔。常压塔顶安置冷回流，塔中段安置二至三段循环回流，塔底吹入过热水蒸气以减少重油中的轻组分。侧线产品经汽提后去碱洗或酸洗得到的汽油、煤油、轻柴油、重柴油（AGO）等馏分，一般可作为生产乙烯的裂解原料。轻汽油还可作为催化重整的原料，重柴油还可作为催化裂化的原料。常压塔底温度约为 350℃ 左右，留在常压塔底的重油又称常压渣油。为避免原油在高温下蒸馏分解，一般采用减压操作。

将常压渣油经减压加热炉加热至 400℃ 左右进入减压蒸馏塔。减压塔顶设置冷回流，塔中段设置一至两个中段回流，塔顶设置二至三级蒸汽喷射泵以抽出不凝气，并保持塔顶残压为 2.67~10.66kPa。减压塔的侧线产品统称减压馏分油。第一侧线出减压柴油（VGO）可作催化裂化原料和生产乙烯的裂解原料；第二侧线产品经精制可得各类润滑油；减压塔底得减压渣油可用于生产石油焦或石油沥青。

(2) 催化裂化 将重质烃原料用加热分解的方法去生产轻质馏分称热裂化；如在催化剂

存在下，温度仍在 500℃ 左右进行反应称为催化裂化。其目的是为了增产高辛烷值的汽油燃料；同时副产 10%~20% 催化裂化气体，该气体除含干气(C₂ 以下)外还含液化石油气(C₃~C₄)，这些低碳烯烃可制工业异辛烷，并可作合成纤维与合成橡胶的基本原料，其中烷烃也是生产乙烯的裂解原料。

工业上常采用的催化裂化装置有两种，一种是以硅铝酸为催化剂的流化床催化裂化(FCC)，另一种是以高活性稀土 Y 型分子筛为催化剂的提升管催化裂化。下面以国内较为流行的 IV 型流化催化裂化流程为例加以说明，图 0-2 为 IV 型流化催化裂化的原理流程示意图。

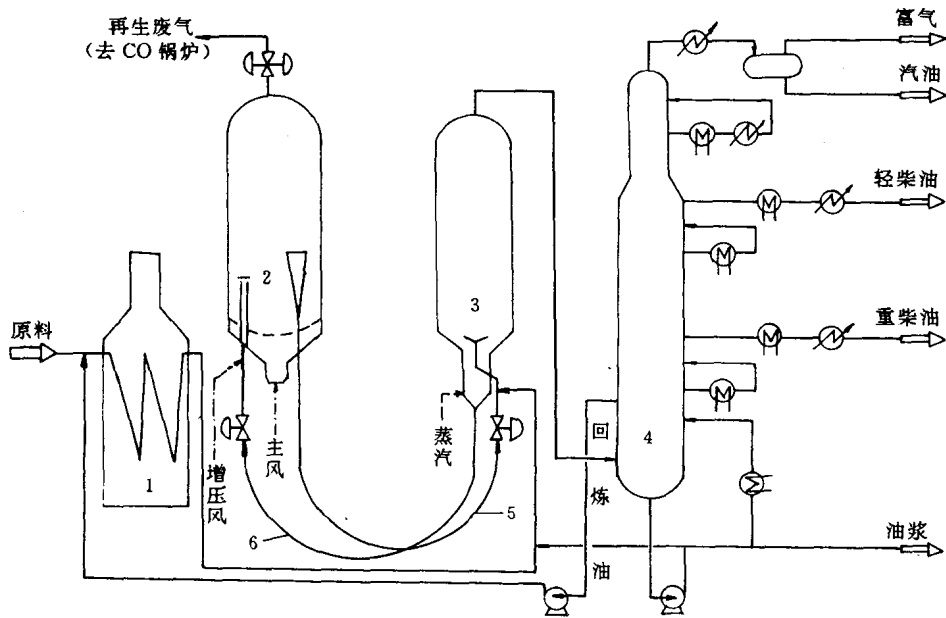


图 0-2 催化裂化原理流程

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)

将原料预热后经喷嘴喷入提升管(I)与再生后的催化剂接触而迅速气化，油气夹带催化剂一起上升通过分布板进入反应器。反应器内是流化床，反应温度为 450~500℃，空速一般为 5h⁻¹，也有高达 10~20h⁻¹的，催化剂对油比约为 5~10。催化裂化是吸热反应，反应后温度降低，催化剂表面因积炭活性降低。失活的催化剂通过进入塔内蒸汽的汽提段进入 U 形管[图中的提升管(II)]被送入再生器，在再生器内用空气烧去积炭以恢复其活性。再生温度为 600℃ 左右，温度不宜过高，过高会破坏催化剂的结构，使其活性降低，并易损坏设备。再生后的高温催化剂沿提升管(I)再次进入反应器进行反应。再生废气经双动滑阀排入大气，或通过一氧化碳锅炉回收热量。反应产物经高效二级旋风分离器回收催化剂后，再经分馏塔分为富气、粗汽油、柴油、回炼油及油浆，油浆可部分或全部进行回炼。富气、粗汽油经吸收-稳定系统分成干气、液化气和稳定汽油。

催化裂化的化学反应主要有以下几类：分解反应——包括碳链断裂和脱氢反应；异构化反应——包括正构烷烃和烯烃变成异构烷烃和烯烃，也包括五碳环烷烃变成六碳环烷烃；环烷化及芳构化反应；氢转移反应——包括多环芳烃叠合、脱氢缩合逐渐形成大分子直至焦炭的反应。

因此，催化裂化反应后，产物中的异构烷烃和芳烃较多，使汽油的辛烷值提高，安定性

变好。

(3) 催化重整 将直馏汽油馏分在催化剂存在下, 经过化学加工发生芳构化的反应称催化重整。因为常用的催化剂是 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 故又称铂重整。近年开始在铂中添加铈或铱称为铂-铈、铂-铱的多金属重整催化剂。

铂重整是增产高辛烷值汽油和生产芳烃的重要的石油加工方法之一, 同时还富产相当数量的氢气, 可作为加氢精制的原料。

催化重整的工艺流程主要由三个部分组成, 即预处理、催化重整、萃取和精馏。预处理及催化重整部分的工艺流程如图 0-3 所示。

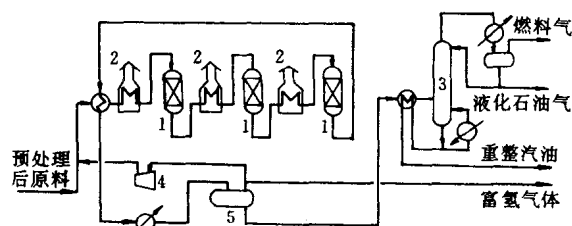


图 0-3 催化重整工艺流程

1—反应器; 2—加热炉; 3—稳定塔;

4—循环压缩机; 5—分离器

尤其是砷不宜大于 3×10^{-9} 。

原料先经预分馏以除去其中小于 60°C 的馏分及大于某一规定馏程的馏分(根据装置的产物来确定, 如装置主要生产芳烃, 可把该温度确定为 145°C , 便于获得二甲苯以下的芳烃); 再经预加氢除去原料中的砷、铅、硫、氮等杂质, 然后进入重整装置。反应温度为 $480 \sim 520^\circ\text{C}$, 反应压力为 $2.5 \sim 4.0\text{MPa}$ 。重整是一个强吸热反应, 为避免反应温度降太大, 反应分几个串联的工段来进行。一般重整反应器由 $3 \sim 4$ 个反应器串联组成, 各反应器前设加热炉以维持反应所需要的温度。为使重整产物中的烯烃得以饱和和以利于芳烃的抽提和分离, 后加氢产物经冷却进入高压分离器分出富氢循环气, 液体进入稳定塔, 脱去轻组分(燃料气和戊烷)后, 得重整汽油。

重整汽油进入下一工段——抽提装置。因为经重整后的重整汽油含芳烃 $30\% \sim 50\%$, 必须用一种溶剂把它从非芳烃的物系中分离出来, 工业上一般采取液-液萃取的方法, 即用对芳烃溶解能力强的溶剂, 如乙二醇醚、环丁砜等, 将重整汽油中的芳烃萃取下来与溶解能力差的非芳烃分离开, 然后把溶剂分离掉, 经水洗得到芳烃混合物, 再经精馏得到产品苯、甲苯和二甲苯。

重整过程的化学反应主要包括: 六碳环烷脱氢芳构化; 五碳环烷可异构化为六碳环烷脱氢形成芳烃; 烷烃脱氢环化芳构化; 正构烷烃异构化; 加氢裂解, 该反应要加以适当的抑制, 它会降低芳烃的收率。

(4) 加氢裂化 将重质馏分油如柴油、减压馏分油甚至渣油, 在催化剂存在下加氢裂解, 称加氢裂化。常用催化剂有钨(W)、钼(Mo)、镍(Ni)、钴(Co)或铂(Pt)、钯(Pd)催化剂。常用的载体为固体酸, 如硅酸铝分子筛等。加氢裂化技术能增产优质的航空煤油, 也可生产高辛烷值汽油和低凝固点柴油(-45°C 以下), 其特点是原料范围广、产品质量好、收率高、灵活性大。

加氢裂化的流程有一段、二段以及固定床、沸腾床等几种类型, 目前已趋向使用一段流

程。轻质原料一般用固定床，重质原料有时用沸腾床。反应条件：温度为 400℃ 左右，反应压力为 10~15MPa，空速约 1~2h⁻¹。

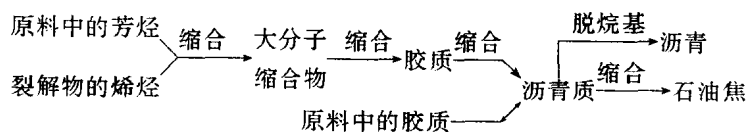
加氢裂化主要化学反应有：烷烃变成较小分子的异构烷烃，烯烃也同烷烃一样变成较小分子的异构烷烃，环烷烃发生分解、异构化和加氢形成小分子的环烷烃和异构烷烃，芳烃开环裂化形成短侧链或无侧链单环芳烃或形成低级烷烃，含硫、含氮、含氧化合物的非烃物质转化成 H₂S、NH₃、H₂O 和饱和烃。

(5) 深度加工、重油轻质化 一般原油中的轻质油(指汽油、轻柴油等)的数量仅占原油的 30% 左右。通过常减压装置从原油中拔出的液体产品也仅有 55%~65%，其余 40% 左右的减压渣油不能直接作石油化工原料，仅能作为锅炉燃料被烧掉。为充分利用石油资源，提高原油的化工利用率，以得到更多的石油化工原料，就要对常减压渣油或其它重质油品进行深度加工。用热加工的方法使大分子烃类断链生成小分子的烃类，再经加氢精制提高轻质油的收率，一般称重油轻质化。

重油轻质化通常采取如下两种方式进行：一是延迟焦化，即重质原料在通过高温炉管时，尽量缩短停留时间，使其在炉管内来不及结焦就进入焦炭塔，并在焦炭塔内给予充分的高温反应时间，让其生成焦炭，其它产品为汽油、轻柴油以及催化裂化原料，液体产物收率为 70% 左右；另一技术是蒸汽热裂化，即重质原料(一般为减压渣油)在高温条件下与过热蒸汽在反应器中相遇，过热蒸汽控制反应深度(仅缩合成沥青而不是焦炭)，并抑制裂化油的进一步裂化和缩合，所以可提高裂化油产率，其产品经加氢精制后为石脑油、轻柴油、重柴油，重组分为沥青。石脑油可做催化重整原料制取芳烃；轻柴油和重柴油可作乙烯装置的裂解原料；沥青可做炼焦煤的粘合剂、生产优质冶金焦炭、固体燃料等。

原油经过蒸汽热裂解装置处理后，其利用率可大约提高到 75%。

原油经过深度加工、重油轻质化最后加氢处理一般都发生裂解反应和缩合反应。裂解反应是大分子的烃类裂解成小分子的烃类，如烷烃、环烷烃、烯烃、芳烃裂解成较小分子的烷烃和烯烃；缩合反应是烃类(芳烃、烯烃)和非烃类物质缩合成大分子的缩合物，并最终缩合生成沥青和石油焦。反应过程如下：



产品经加氢精制后，不饱和烃及含硫、氮、氧等非烃化合物变成稳定的化合物，可提高油品的稳定性和产品的质量。

(三) 煤炭及其加工过程

1. 煤炭的结构和性质

我国早在 1700 年前就开发利用了煤炭，1500 年前已经用于炼铁，但大部分是把它作为燃料而烧掉了。直至本世纪 50 年代煤炭能源化工才有较快的发展。世界煤炭的可采储量达几亿吨，供世界使用几百年，而石油的可采储量仅供世界使用 100~200 年，为此从长远的战略观点来看，充分的重视和利用煤炭能源化工是非常有意义的。煤炭主要是由一些植物残骸沉积而形成的，因此无论何种煤它们都是由无机物(水和矿物质)、有机物两种物质所组成；有机物主要是碳、氢、氧和少量的氮、硫、磷等元素所构成。煤的主要元素组成见表 0-5。