

石油化工中等专业学校统编教材

# 石油化工工艺学

蔡世干 王尔菲 李 锐 编



中國石化出版社

石油化工中等专业学校统编教材

# 石油化工工艺学

蔡世干 王尔菲 李 锐 编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书系按中国石油化工总公司人事部教育处批准的中等专业学校《石油化工工艺学》编写大纲编写的。全书共有十一章，对石油化工原料来源，主要石油化工产品生产原理，工艺条件确定，工艺流程与流程组合原则，石油化工工艺计算，催化剂基本知识以及车间生产管理等作了较为详细的阐述，并在每章之后附有复习思考题。

本书较好地反映了我国石油化工的生产技术与发展，针对性强、内容简明扼要、通俗易懂，是中专石油化工、有机化工专业教材，也可作职工培训、职工中专、技校教材，并可供有关工程技术人员和工人同志参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

石油化工工艺学/蔡世干等编.  
—北京:中国石化出版社,1993.7(2006.7重印)  
石油化工中等专业学校统编教材  
ISBN 7-80043-342-0

I . 石… II . 蔡… III . 石油化工 - 工艺学 - 专业学校 - 教材  
IV . TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 21216 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)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopet-press.com>

E-mail: press@sinopet.com.cn

海丰印刷厂排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 20.5 印张 507 千字

2006 年 7 月第 1 版第 5 次印刷

定价:38.50 元

## 前　　言

本书是在中国石油化工总公司人事部教育处领导下，在中国石化总公司普通中专有机化工（石油化工）专业指导组直接指导下编写的。本书介绍了一些重要的石化产品，并重点讲述了一些比较先进的具有代表性的工业化方法。对《工艺学》教材编写体系作了新的探索，本教材力求做到反映我国石油化工的生产技术与发展，力求体现出科学性、先进性、启发性与实用性。在编写过程中，注意了理论与生产实际相结合、不贪大求全、不攀高求深、简明扼要、深入浅出、通俗易懂、便于教与学。

以石油、天然气为原料的石油化工产品品种繁多，合成路线又多种多样，本教材只能择其主要的，有一定代表性的产品给予介绍。由于我国幅员辽阔，各地石化产品类别的发展又不尽相同，各校可因地制宜，在保证掌握基本理论与基本计算的原则下，结合本地具体情况进行讲授。

本书由兰州化工学校蔡世干（主编）、上海石化总厂中专学校王尔菲、兰州化工学校李锐共同编写。其中绪论、第一、二、三、五、十一章由蔡世干执笔，第四、七、十章由王尔菲执笔，第六、八、九章由李锐执笔。由于我们水平有限，书中难免有缺点和错误，敬请读者批评指正。

本书稿由审稿会审阅通过，主审为中石化总公司生产部原副总工程师冷寅正同志，参加审稿的还有天津石化学校安邦继、北京燕山石化学校马洪芝、济南石化经济学校王松贤等老师。本书在编写过程中，得到了许多学校、工厂的支持，并提供了资料、提出了宝贵的修改意见；兰州化工学校原校长吴延泰同志给予了极大支持和具体指导，在此一并表示衷心的感谢。

编　　者  
一九九二年五月于兰州

## 绪 论

石油化工是以石油和天然气为原料，经油气加工处理，分离得到甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等轻烃，以及石脑油、煤油、柴油、重质油等馏分油。轻烃和馏分油经热裂解、催化重整、蒸汽转化、部分氧化等加工手段可制成石油化工的基础原料，如乙炔、乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、合成气等。这些基础原料又可进一步加工成多种中间产品，如苯乙烯、丙烯腈、环氧乙烷、苯酚、己内酰胺等。中间产品可生产出合成橡胶、合成树脂、合成纤维、合成洗涤剂，以及其他石油化工产品。石油化工所用原料、主要生产过程与产品的关系如图0-1所示。

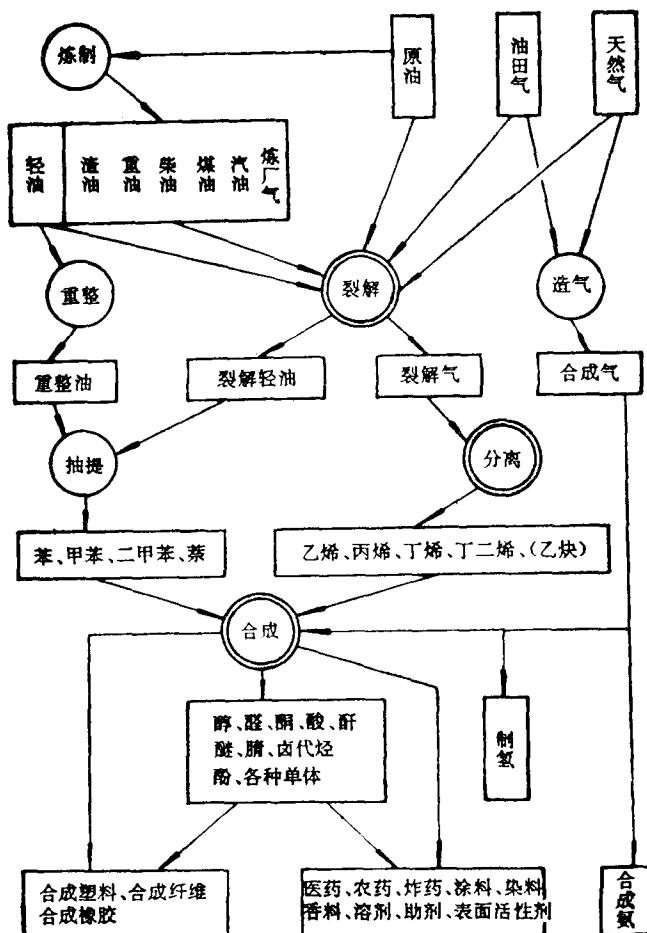


图 0-1 石油化工原料、主要生产过程与产品关系示意图

### 一、石油化工发展简史

六十年代是世界石油化工发展的黄金时代，其速度超过了整个工业部门的平均发展速

度。在此期间，欧美六个主要工业国家和日本，相继建成了完整的石油化工体系。工业发达国家的石油化工在七十年代仍以较高的速度发展，但较六十年代有所减慢，而第三世界大多数国家则把石油化工列为重点，放在优先发展的地位。例如，发展中国家乙烯产量占世界产量的比例，从六十年代的3%上升到七十年代的11%，七十年代成为石油化工在世界范围内的普及时代。由于世界各地大油田的不断开发，石油产量迅速增长，以及石油化工技术不断取得许多重大突破，所以生产规模逐渐向大型化发展。

我国的石油化工起步于六十年代。随着大庆油田的开发，石油和天然气产量有了明显增加，促进了炼油工业的兴起，推动了石油化工的发展。1961年在兰州化学工业公司建成了以炼厂气为原料，年产5000吨乙烯的管式裂解炉，使我国石油化工迈出了第一步。随后，大连有机合成厂、上海高桥化工厂的乙烯装置相继建成并投入生产，揭开了我国石油化工生产的序幕。

为了适应国民经济发展，满足人民生活的需要，我国的石油化工向大型化、连续化、自动化、精细化方向迈进。七十年代先后在北京、上海、辽阳、四川、天津等地引进了三十万吨乙烯、合成纤维、合成树脂、合成氨、尿素等大型石油化工生产装置。这些引进装置的建成投产，标志着我国的石油化工逐步迈向现代化。1986年至1990年又先后在大庆石化总厂、齐鲁石化公司、扬子石化公司、上海石化总厂分别建成了年产三十万吨的乙烯装置和与之配套的石油化工生产装置；与此同时在乌鲁木齐、镇海、银川建立了三十万吨合成氨、五十二万吨尿素等化肥装置。至此，我国石油化工已具备了雄厚的基础，到1990年底，我国的石油加工能力已达13690万吨，居世界第五位。其中乙烯生产能力为210万吨，居世界第八位，预计“八五”期间我国乙烯产量将达到230万吨，生产能力将超过300万吨，将跨入世界乙烯生产大国的行列。

## 二、石油化工在国民经济中的地位和作用

经过三十多年努力，我国的石油化工在生产规模、生产技术水平、产品结构、数量、品种等方面都发生了巨大的变化，基本上满足了市场的需要，丰富了人民的生活，同时石化产品的自给率逐年提高，为国家积累了巨额资金。石油化工在国民经济中的作用主要表现在如下几方面。

### (1) 石油化工是国民经济的基础工业

石油化工既是能源工业，又是原材料工业，为工业、农业、轻纺工业、交通运输和国防建设提供了大量油品和化工原材料。石油化工产品大都是新型材料，不仅用途广泛，而且性能好，在应用中可代替金属、木材、天然纤维、天然橡胶、玻璃、纸张等。石油化工是资金密集，技术密集，产值高、经济效益较好的部门之一，可为国家建设提供大量资金，是国家经济建设资金积累的重要来源。

### (2) 石油化工促进了科学技术的发展与进步

60至70年代我国引进了一批石油化工的大中型成套装置、技术专利和单机设备，通过对引进技术的消化、吸收、改造，缩小了我国与世界先进水平的差距。目前，我国的石油化工已成为国内各工业部门中技术装备比较先进的行业。与此同时，靠我们自己的力量也开发、设计建设了一批大型生产装置，从而提高了我国石油化工的整体技术水平，并促进了下游关联工业的发展。例如，合成橡胶产品品种，产量的增加，促进了橡胶加工工业的迅速发展，为国防建设提供了飞机轮胎、防毒面具等多种军用橡胶器材，为空间技术提供了耐腐蚀材

料，为深水探测提供了声纳橡胶等具有一定尖端技术水平的材料。由于电子计算机等新科技成果在石油化工中得到了广泛应用，所以石油化工的发展，促进了整个国民经济各个领域的科技发展与技术进步。

### (3) 石油化工丰富了人民的生活

石油化工为人民的衣、食、住、行、用等方面提供了多种多样的日常必需品，繁荣了城乡市场，丰富了人民生活。例如，1000吨塑料薄膜用于农业，可增产1万吨粮食，可使蔬菜增产1~3倍；用1000吨合成橡胶代替天然橡胶可省人工5000多，节省耕地3万亩；用合成纤维织成的衣料价格便宜、色泽鲜艳、美观大方、花色品种多，并具有耐磨、耐酸、耐碱，质轻保暖、经洗耐穿、不易皱、不吸水等特殊性能，均为天然纤维所不及，受到人们的普遍欢迎。

至于人们生活中使用的各种物品，从家用电器、电灯、电话、照相胶片、有机染料到日用百货均与石油化工有关。石油化工产品已渗透到人们生活的各个方面，与人民的生活息息相关。

## 三、我国石油化工生产的基本特点

我国的石油化工起步晚、基础薄弱，但经过技术开发，对引进装置的消化吸收和技术改造，现已基本形成了一个完整的、具有相当规模的工业体系了，并已形成了自己的风格和特点。

(1) 新建的石油化工企业，已初步形成比较合理的工业布局。石油化工生产装置已尽可能建在接近原料产地、消费市场和交通方便的地方，就地生产、就地消费。

(2) 建成了一批大型的基地化、群体化、综合性的石油化工联合企业。石油化工联合企业是石油化工的根本方向，只有搞联合企业才能综合利用资源，提高经济效益，才能对下游配套装置和其它辅助设施提供十分有利的条件。计算表明组织炼油-化工联合企业，化工生产部分所需的投资比单独建设化工厂减少30~40%，生产成本降低20~30%。这种集中力量建设大型综合性的石油化工联合企业，除可以共同使用铁路、公路、码头、电站等公用工程及环保设施外，还可以优化原料、调节使用中间产品、开发新产品、提高开工率增加经济效益。

(3) 我国的石油化工是一个技术密集型行业，多采用新技术、新工艺生产连续化、自动化控制水平较高。电子计算机等现代技术已广泛用于生产控制与企业管理。

(4) 石油化工是多产品、高产量，而质量要求各异的生产企业，其工艺条件苛刻，如高温、高压、低温、真空等。

本书是中等专业学校石油化工专业的教材，在本教材中综合运用了各种基础理论和专业知识，针对重要的典型反应和典型产品，阐明了其反应机理以及对反应的影响因素，并讨论了各种工艺流程、流程组合原则和比较。因此，学习本课程必须牢牢掌握化学反应类型、工艺过程特点，把理论知识与生产实践紧密结合起来，达到举一反三的目的。

## 复习思考题

1. 试述石油化工在我国国民经济中的地位和作用。
2. 我国石油化工生产的特点是什么？

# 目 录

绪论.....	1	二、热量衡算的方法和步骤.....	40
一、石油化工发展简史.....	1	三、系统热量平衡计算.....	42
二、石油化工在国民经济中的地位 和作用.....	2	复习思考题.....	46
三、我国石油化工生产的基本特点.....	3	<b>第四章 石油烃裂解.....</b>	48
复习思考题.....	3	第一节 概述.....	48
<b>第一章 石油化工生产用原料.....</b>	1	第二节 裂解过程反应原理.....	49
第一节 气态烃原料.....	1	一、裂解过程的化学变化.....	49
一、天然气组成及其特性.....	1	二、裂解过程热力学分析.....	50
二、油田气组成及其特性.....	4	三、裂解过程反应机理与动力学分析.....	54
三、炼厂气组成及其特性.....	4	第三节 裂解过程影响因素.....	60
第二节 液态烃原料.....	10	一、原料组成.....	60
一、石脑油组成及其特性.....	12	二、裂解温度和停留时间.....	63
二、直馏汽油组成及其特性.....	13	三、裂解压力.....	66
三、柴油组成及其特性.....	13	第四节 裂解工艺过程.....	67
四、重油组成及其特性.....	13	一、管式炉裂解工艺过程.....	67
复习思考题.....	19	二、裂解反应设备——管式炉.....	69
<b>第二章 石油化工催化剂.....</b>	21	三、裂解气急冷处理.....	75
第一节 概述.....	21	四、裂解装置能量回收.....	77
第二节 催化剂性质.....	23	五、管式炉和急冷锅炉的结焦和清焦.....	80
一、催化剂物理性质.....	23	复习思考题.....	82
二、催化剂活性与选择性.....	25	<b>第五章 石油烃裂解气分离.....</b>	83
三、催化剂中毒与再生.....	26	第一节 石油烃裂解气组成与分离方法.....	83
第三节 催化剂的正确使用技术.....	28	一、石油烃裂解气组成.....	83
一、催化剂装填技术.....	28	二、深冷分离方法.....	83
二、催化剂升温与还原.....	28	三、深冷分离工艺流程简介.....	85
三、催化剂操作温度控制.....	29	第二节 裂解气的压缩.....	85
四、催化剂储存.....	29	一、裂解气压缩的目的与特点.....	86
复习思考题.....	30	二、裂解气压缩工艺过程.....	87
<b>第三章 石油化工工艺计算.....</b>	31	第三节 裂解气净化.....	89
第一节 生产控制指标计算.....	31	一、酸性气体脱除.....	89
第二节 物料衡算.....	32	二、深度干燥脱水.....	93
一、物料衡算的目的和意义.....	32	三、炔烃的脱除.....	96
二、物料衡算的方法和步骤.....	33	四、一氧化碳脱除.....	101
三、物料衡算的基准及其选择.....	35	第四节 制冷过程.....	102
四、物料衡算分析.....	38	一、制冷工作原理.....	102
第三节 热量衡算.....	39	二、制冷剂.....	103
一、热量衡算的目的和意义.....	39	三、乙烯制冷系统.....	104
		四、乙烯-丙烯复迭制冷 .....	104

五、节流膨胀制冷	106	一、乙醛生产原理	168
六、冷箱在深冷分离中的作用	107	二、乙醛生产工艺条件	171
七、热泵在精馏塔中的应用	107	三、乙醛生产工艺过程	172
<b>第五节 裂解气的深冷分离</b>	<b>109</b>	<b>第五节 乙醛氧化生产醋酸</b>	<b>175</b>
一、深冷分离特点	109	一、醋酸生产原理	175
二、深冷分离工艺流程	110	二、醋酸生产工艺条件	177
三、深冷分离流程比较	114	三、醋酸生产工艺过程	179
四、脱甲烷过程	116	四、甲醇低压羰化生产醋酸	181
五、乙烯精馏过程	121	<b>第六节 乙烯氧化生产醋酸乙烯</b>	<b>182</b>
六、丙烯精馏过程	125	一、反应原理	182
七、脱丁烷及副产回收	127	二、醋酸乙烯生产工艺条件	183
<b>第六节 深冷分离中的节能措施</b>	<b>128</b>	三、醋酸乙烯生产工艺流程	185
一、采用逐级多凝多股进料	128	<b>第七节 平衡氯化法生产氯乙烯</b>	<b>188</b>
二、采用中间冷凝器和中间再沸器	128	一、氯乙烯生产原理	188
三、采用热泵	129	二、氯乙烯生产工艺过程	189
四、乙烯精馏塔侧线出料	131	<b>复习思考题</b>	<b>194</b>
<b>复习思考题</b>	<b>131</b>	<b>第八章 碳三及其化工产品生产</b>	<b>196</b>
<b>第六章 碳一及其化工产品生产</b>	<b>133</b>	<b>第一节 异丙苯、苯酚、丙酮生产</b>	<b>196</b>
<b>第一节 合成气生产</b>	<b>134</b>	一、异丙苯生产	196
一、烃类蒸汽转化	135	二、苯酚、丙酮生产	197
二、渣油部分氧化	139	<b>第二节 丙烯氧化生产丙烯酸</b>	<b>202</b>
<b>第二节 合成气生产甲醇</b>	<b>142</b>	一、丙烯酸生产原理	203
一、甲醇生产原理	142	二、丙烯酸生产工艺流程	203
二、甲醇生产工艺条件	144	<b>第三节 丙烯氨氧化生产丙烯腈</b>	<b>204</b>
三、甲醇生产工艺流程	147	一、丙烯腈生产原理	205
<b>第三节 甲醇催化氧化合成甲醛</b>	<b>147</b>	二、丙烯腈生产工艺条件	207
一、甲醛生产原理	147	三、丙烯腈生产工艺流程	208
二、甲醛生产工艺条件	149	<b>第四节 丙烯氯化制氯丙烯及环氧</b>	
三、甲醛生产工艺流程	150	氯丙烷	209
<b>第四节 甲烷氯化生产氯甲烷</b>	<b>151</b>	一、丙烯氯化生产原理	210
一、氯甲烷生产原理和影响因素	151	二、丙烯氯化生产工艺条件	211
二、氯甲烷生产工艺流程	153	三、环氧氯丙烷生产工艺流程	213
<b>复习思考题</b>	<b>154</b>	<b>第五节 环氧丙烷、丙二醇生产</b>	<b>214</b>
<b>第七章 碳二及其化工产品的生产</b>	<b>156</b>	一、生产原理	214
<b>第一节 概述</b>	<b>156</b>	二、生产工艺条件	216
<b>第二节 乙烯氧化生产环氧乙烷</b>	<b>157</b>	三、生产工艺流程	218
一、环氧乙烷生产原理	157	<b>第六节 丁、辛醇生产</b>	<b>219</b>
二、环氧乙烷生产工艺条件	159	一、丁、辛醇生产原理	220
三、环氧乙烷生产工艺过程	161	二、丁、辛醇生产影响因素	222
<b>第三节 环氧乙烷水合生产乙二醇</b>	<b>164</b>	三、丁、辛醇生产工艺流程	224
一、乙二醇生产原理	165	<b>复习思考题</b>	<b>225</b>
二、乙二醇生产工艺条件	165	<b>第九章 碳四、碳五及其化工产品生产</b>	<b>226</b>
三、乙二醇生产工艺流程	166	<b>第一节 概述</b>	<b>226</b>
<b>第四节 乙烯氧化生产乙醛</b>	<b>167</b>	<b>第二节 碳四馏分分离</b>	<b>229</b>

一、碳四馏分分离方法	229	第七节 芳烃烷基化	279
二、碳四抽提丁二烯	230	一、催化剂与烷基化方法	279
<b>第三节 丁烯氧化脱氢生产丁二烯</b>	<b>233</b>	二、烷基化反应基本规律	280
一、丁二烯生产原理	234	三、乙苯生产	281
二、丁二烯生产工艺条件	235	<b>第八节 乙苯脱氢生产苯乙烯</b>	<b>284</b>
三、丁二烯生产工艺流程	237	一、乙苯脱氢化学过程	284
<b>第四节 碳四馏分氧化生产顺丁烯</b>		二、苯乙烯生产影响因素	285
二酸酐	239	三、苯乙烯生产工艺流程	286
一、顺丁烯二酸酐生产原理	239	<b>第九节 环己烷与环己酮生产</b>	<b>288</b>
二、顺丁烯二酸酐生产工艺条件	240	一、苯加氢生产环己烷	288
三、顺丁烯二酸酐生产工艺流程	241	二、环己烷氧化生产环己酮	291
<b>第五节 甲基叔丁基醚生产</b>	<b>242</b>	<b>第十节 己内酰胺生产</b>	<b>295</b>
一、生产原理及工艺条件	242	一、环己酮肟化	295
二、生产工艺流程	244	二、环己酮肟转位	297
<b>第六节 异戊二烯生产</b>	<b>245</b>	三、己内酰胺磺酸酯中和	298
一、烯醛法合成异戊二烯原理	245	四、粗己内酰胺精制	299
二、异丁烯和甲醛制异戊二烯工艺		<b>第十一节 对二甲苯氧化生产对苯</b>	
流程	247	二甲酸	300
三、碳五馏分抽提异戊二烯	250	一、高温氧化法原理	301
<b>复习思考题</b>	<b>253</b>	二、高温氧化法生产工艺条件	302
<b>第十章 芳烃及其化工产品生产</b>	<b>254</b>	三、高温氧化法生产工艺流程	303
<b>第一节 概述</b>	<b>254</b>	<b>复习思考题</b>	<b>306</b>
<b>第二节 石油芳烃生产</b>	<b>255</b>	<b>第十一章 工艺流程组合原则与车间生产</b>	
一、催化重整	256	<b>管理</b>	<b>308</b>
二、裂解汽油加氢	262	<b>第一节 工艺流程组合原则</b>	<b>308</b>
<b>第三节 石油芳烃抽提</b>	<b>264</b>	一、石油化工生产工艺路线选择	308
一、芳烃抽提溶剂	265	二、原材料来源与生产规模确定	309
二、环丁砜法芳烃抽提工艺	265	三、能量回收与利用	309
<b>第四节 芳烃歧化与烷基转移</b>	<b>268</b>	四、三废处理与综合利用	309
一、化学反应原理	268	<b>第二节 车间生产管理方法</b>	<b>309</b>
二、工艺方法	269	一、生产过程的组织与管理	309
<b>第五节 碳八混合芳烃异构化</b>	<b>271</b>	二、产品质量管理	310
一、化学反应原理	272	三、成本、物耗与能耗计算和管理	311
二、异构化工艺方法	273	四、技术革新、技术改造工作程序	314
三、异构化影响因素	274	五、电子计算机在生产管理中的应用	315
<b>第六节 混合二甲苯分离</b>	<b>275</b>	<b>复习思考题</b>	<b>316</b>
一、吸附分离法原理	275	<b>参考文献</b>	<b>317</b>
二、分离工艺方法	276		

# 第一章 石油化工生产用原料

石油化工生产用原料广泛，其原料费用在产品总成本中占65%以上，对工艺过程的技术经济指标有决定性作用，同时对生产的正常运转很关键。因此，生产石油化工产品选用哪种原料，具有十分重要的意义。石油化工生产对原料的基本要求主要有以下三点。

- (1) 具有稳定的组成，价廉、易得；
- (2) 具有较高的纯度；
- (3) 必须把沸点相近或沸点很低的组分加以分离，以达到规定的指标要求。

石油化工生产用原料，在常温常压下按其聚集状态可简单分为气态烃、液态烃和固态烃，其中以气态烃和液态烃为主要原料。

## 第一节 气态烃原料

气态烃原料包括天然气、油田气和炼厂气等。

### 一、天然气组成及其特性

天然气是以烷烃为主要组分的气态烃混合物。天然气中除含有甲烷外，还含有乙烷、丙烷、丁烷等，以及少量硫化氢、氮、氮、二氧化碳、二氧化硫等气体。天然气的组成随产地不同而不同。按天然气中甲烷含量多少分为干天然气（又称贫气）和湿天然气（又称富气）。

干天然气主要成分为甲烷（含甲烷80~99%），一般不含可凝性烃类。湿天然气除含甲烷外，主要是乙烷到戊烷的烃类。典型的各种天然气组成如表1-1所示。

表 1-1 我国主要天然气组成(%(摩尔))

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 <sub>1</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub>	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 <sub>4</sub>	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 <sub>5</sub> +C <sub>6</sub>	—	—	—	—	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> S	20~40	0.03	1.22	4.25	5.25~20ppm	30ppm	—	—	20ppm	—	—	—	—	—
					7.5									
H <sub>2</sub>	0.02	0.05	0.09	0.08	0.11	—	—	—	—	0.28	—	—	—	—
N <sub>2</sub>	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	—	0.12	0.03	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
总有机硫, mg/m <sup>3</sup>	—	—	—	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(标)	—	—	—	—	—	0.51	—	—	—	0.5	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

天然气的化学性质较为稳定，高温时才能发生分解。干天然气在常温常压下不液化，而湿天然气在常温常压下可部分液化。碳三以上可液化部分气体称为液化轻烃。湿天然气可采用冷凝或吸收方法把丁烷以上的高级烃类分离出来，得到气体汽油馏分（主要含丁烷、戊烷与己烷等），剩余的气体可进一步分离为丙烷和丁烷（纯度可达97~98%）以及含90%的甲烷（内含各5%的乙烷和丙烷）馏分。天然气除以管道作远程输送外，也有在低温下液化后，以液化轻烃状态作远程输送，供远距离用户使用。

干天然气因富含甲烷，是制造合成气及甲醇等的好原料，也是很好的燃料。湿天然气可作为裂解原料，生产烯烃。天然气是石油化工生产的主要原料之一，其化学加工方向，如图1-1所示。从图1-1可以看出，甲烷可以直接作为石油化工原料，用来生产炭黑、甲醇、甲醛、高级醇、尿素、乙炔、氯甲烷等重要化工产品。

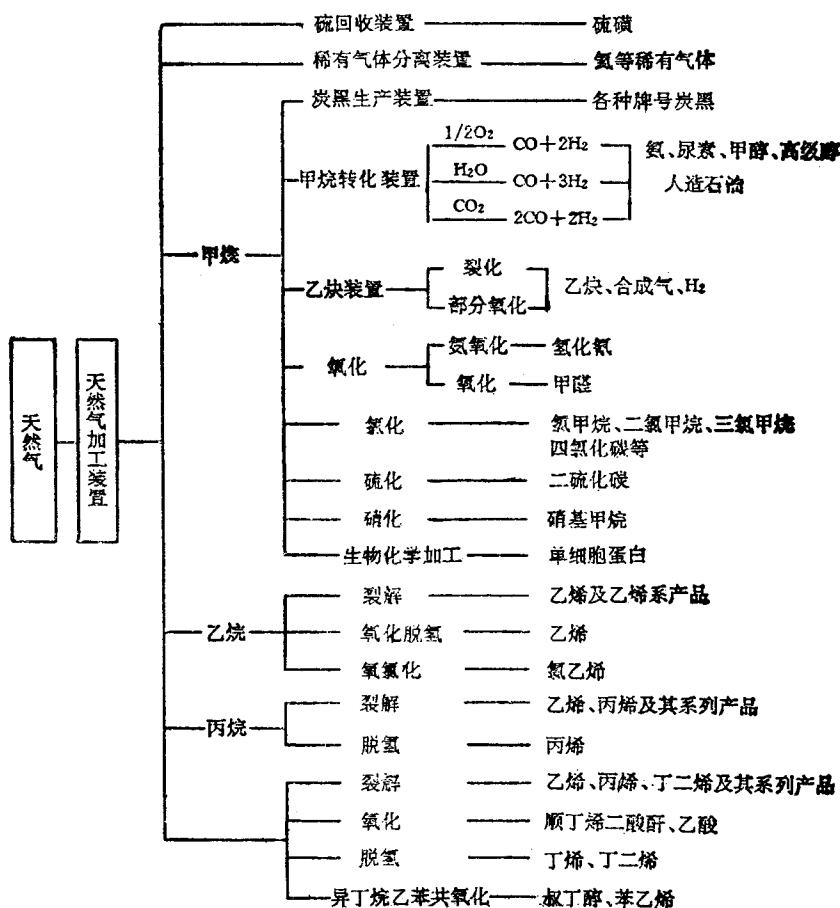


图 1-1 天然气化学加工方向

天然气中含有少量有害杂质，如二氧化碳、硫化氢以及各种形态的硫化物与水。这些有害物质的存在，对天然气的贮存、输送以及作为石油化工生产原料时，都是十分有害的。例如，水在输送过程中，当温度降到一定时，会冷凝冻结而阻塞管道，同时水在一定温度和压力下，还会与烃类形成水合物而造成管道堵塞；二氧化碳在有水存在时可腐蚀管道；硫化氢对管道与设备都具有腐蚀性。因此，天然气在输送之前应进行净化处理。天然气的净化处理包括脱除酸性气体、脱水与分离重烃等。

1. 酸性气体的脱除 天然气脱除酸性气体的方法有化学吸收法、物理吸收法、吸附法与转化法等。目前应用较多的是化学吸收法和物理吸收法。

(1) 化学吸收法 化学吸收法指的是加入一种吸收剂，让溶解在溶剂中的组分与吸收剂中的活性组分发生化学反应的过程。常用的吸收剂有醇胺液（如乙醇胺、二乙醇胺）、碱液〔如含NaOH 18~20%（重）的水溶液〕。化学吸收法脱除天然气酸性气体的一般工艺流程如图1-2所示。

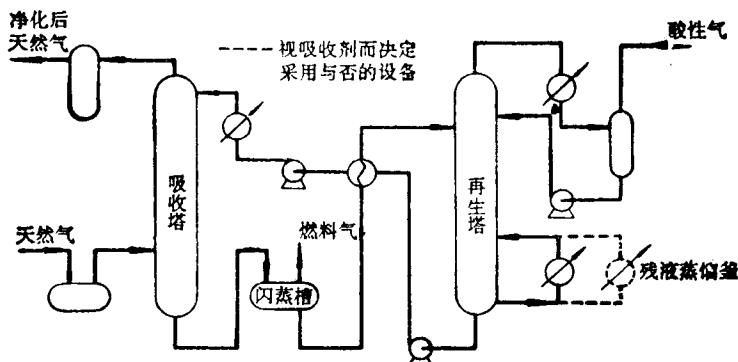


图 1-2 化学吸收法一般工艺流程

(2) 物理吸收法 物理吸收法指的是在吸收过程中，气体组分在吸收剂中只发生单纯的物理溶解过程。常用的吸收剂有聚乙二醇二甲醚、碳酸丙烯酯、甲醇等。物理吸收法脱除天然气中酸性气体的一般工艺流程如图1-3所示。

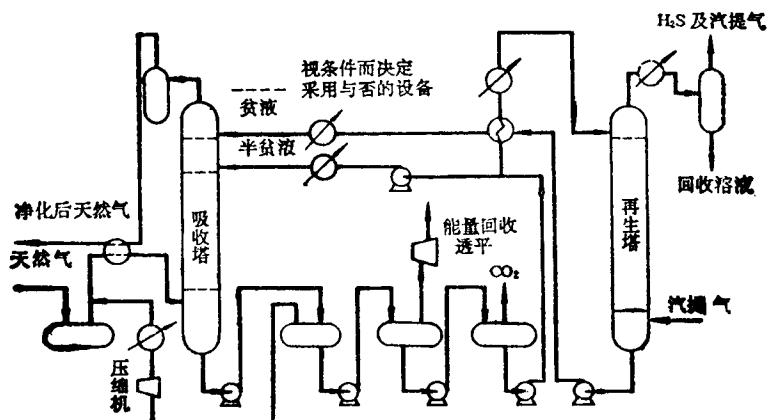


图 1-3 物理吸收法一般工艺流程

2. 脱水 脱除天然气中水分的方法有甘醇吸收脱水法、吸附脱水法、固体氯化钙脱水法与节流冷脱水法等。其中甘醇吸收脱水法是应用最早、最广泛的方法，所以至今所用的脱水装置仍以甘醇吸收脱水法为主。甘醇吸收脱水法是用甘醇在吸收塔中吸收天然气中的水分。吸收了水分的甘醇经闪蒸、再生和汽提而提浓，提浓后的甘醇再循环到吸收塔使用。

3. 分离重烃 分离天然气中的重烃（C<sub>4</sub>以上烃类），主要是为了满足天然气管道输送的要求，同时也是为了综合利用天然气，提高天然气资源的经济效益。分离天然气中重烃的方法基本是物理分离法，常用的分离方法有吸附法、油吸收法、冷凝分离法等。

## 二、油田气组成及其特性

油田气是一种与原油伴生而产生的天然气，又称油田伴生气。油田气几乎全是低级正构烷烃，主要含甲烷、乙烷、丙烷和丁烷以及少量轻汽油。根据油田气中甲烷含量多少，油田气也分为干气（主要含甲烷）和湿气（除含甲烷外还含有乙烷、丙烷、丁烷等）。

油田气多为湿气，它与气井产生出的一般湿性天然气无多大区别，主要成分仍是甲烷、乙烷等低分子烷烃，只是含有较多的较大分子烷烃——丙烷、丁烷和汽油。油田气可用作裂解原料或用于制取液化轻烃。

我国油田气产量很丰富，如大庆、胜利油田开采一吨原油可同时得到40~60立方米的油田气，大港、盘锦等油田则高达160~200立方米。油田气的产量随油田开采的时间而递减，但气体中大分子烷烃的含量则随之增加。油田气的组成因产地和开采季节不同而异。表1-2是几种油田气的代表性组成。

表 1-2 几种油田气的组成

类 型	组 成 % (体 积)					
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 以上	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
I	90~93	3~4	2	1~2	0.04	0.1
II	77~90	6~9	2~5	0.8~8	0.03~0.12	0.02
III	74~84	2~4	1~4	1~3	0.06~0.8	

油田气中的乙烷、丙烷、丁烷组分分离出来，即所谓液化石油气，是重要的裂解原料，也可作燃料。油田气中碳五以上的烷烃凝析液称为凝析汽油，主要用作石油化工原料，用于烃类裂解制乙烯或蒸汽转化制合成气，也可作工业、民用燃料。油田气和天然气一样，其中也含有少量有害杂质，如水、二氧化碳、硫化氢以及各种形态的硫化物等，其净化处理方法也相同。

## 三、炼厂气组成及其特性

在石油炼制过程中，产生一定量的气体，其组成为H<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>的烷烃和烯烃以及C<sub>5</sub>烃类，称其为炼厂气。产生炼厂气的石油加工过程有原油常压蒸馏、催化裂化、催化重整、加氢裂化，以及焦化、热裂化等。这些加工过程产生的气体，其典型组成如表1-3所示。从炼厂气中可获得大量丙烯、丙烷、丁烯和丁烷，还可得到少量乙烯和C<sub>5</sub>烃类，是石油化工基础原料的重要来源之一。炼厂气包括如下几种气体。

(1) 常压蒸馏拔顶气 原油经脱盐、脱水后进入常压蒸馏装置，按沸点不同将原油分馏成汽油、煤油、轻柴油、常压重油等馏分。常压蒸馏塔顶可蒸出少量的轻烃，通常称为拔顶气，拔顶气为C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>的烷烃（不含烯烃）。拔顶气的组成和数量与原油的性质有关，一般组成为

组分	乙 烷	C <sub>3</sub> 馏分	C <sub>4</sub> 馏分	C <sub>5</sub> 馏分	C <sub>5</sub> 以上馏分
% (重)	2~4	30	50	16~18	少 量

常压蒸馏拔顶气是裂解的优良原料。

表 1-3 典型炼厂气组成 [% (重)]

项 目	常压蒸馏	催化裂化	催化重整	加氢裂化	加氢精制	焦 化	减粘裂化
H <sub>2</sub>	—	0.6	1.5	1.4	3.0	0.6	0.3
C <sub>1</sub>	8.5	7.9	6.0	21.8	24.0	23.3	8.1
C <sub>2</sub>	16.4	11.5	17.5	4.4	70.0	15.8	6.8
C <sub>3</sub>	—	3.6	—	—	—	2.7	1.5
C <sub>4</sub>	30.2	14.0	31.5	15.3	3.0	18.1	8.6
C <sub>5</sub>	—	16.4	—	—	—	6.9	4.8
C <sub>6</sub>	45.9	21.3	43.5	57.1	—	18.8	36.4
C <sub>7</sub>	—	24.2	—		—	13.8	33.5
合 计	100	100	100	100	100	100	100

(2) 裂化气 将高沸点大分子量的烃类转变成为低沸点小分子量的轻质烃类的加工方法，称为裂化。在石油炼制生产中，主要用裂化减压柴油或重油，生产轻质油以改善重质油的质量。在裂化过程中，重质油裂化为轻质油，并副产相当数量的轻烃（其中含有大量烯烃）。轻烃的组成与收率，除与原料性质有关外，还与裂化过程的操作条件有关。裂化气包括热裂解气、减粘裂化气、催化裂化气、加氢裂化气等。裂化过程框图如图1-4。裂解气组成如表1-4、1-5、1-6、1-7、1-8所示。

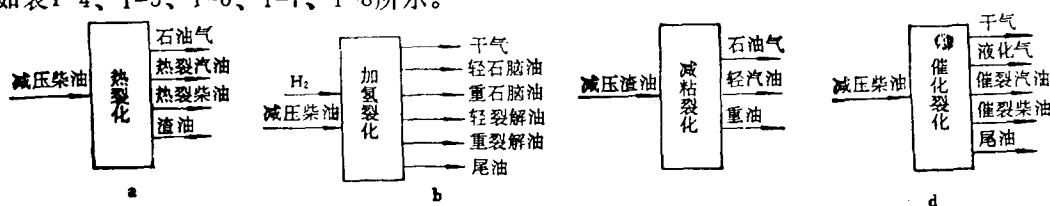


图 1-4 裂化过程图

表 1-4 热裂化气体组成

原 料 油	东得克萨斯 减压柴油	加利福尼亚 减压柴油	宾夕法尼亚 减压柴油	墨西哥湾重油
操作温度, °C	510	510	565 ~ 620	565 ~ 620
气体组成, % (摩尔)				
H <sub>2</sub>	39.2	44.8	35.0	38.8
C <sub>1</sub>	3.9	4.0	24.6	20.3
C <sub>2</sub>	21.0	16.2	11.9	13.2
C <sub>3</sub>	7.4	14.2	18.0	13.1
C <sub>4</sub>	16.2	7.4	2.5	5.7
C <sub>5</sub> S	9.1	10.0	4.7	2.5
C <sub>6</sub> S	3.2	3.4	3.3	6.4
合 计	100.0	100.0	100.0	100.0

表 1-5 减粘裂化气体生成量

操作温度, °C	290~560	操作温度, °C	290~560
气体生成量(对原料油), % (重)		C <sub>2</sub>	0.64
H <sub>2</sub>	0.08	i-C <sub>4</sub>	0.17
C <sub>1</sub>	0.49	n-C <sub>4</sub>	0.44
C <sub>2</sub> *	0.25	i-C <sub>4</sub> *	0.15
C <sub>3</sub>	0.50	n-C <sub>4</sub> *	0.64
C <sub>4</sub>	0.51	合计	3.77

表 1-6 分子筛催化裂化不同加工方案收率

原料油	原油产地	利比亚原油			南路易斯安娜原油		
	原料油名称	直馏减压柴油			直馏减压柴油		
	原料油馏程, °C	343~549			280~540		
	原料油相对密度, d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0.8859					
工艺技术	Texaco分子筛催化裂化			Kellogg分子筛催化裂化			
转化率, % (重)	90	60	90	90	60	90	
产品方案	最大 汽油方案	最大 柴油方案	最大 气体方案	最大 汽油方案	最大 柴油方案	最大 气体方案	
产品收率(对进料), % (重)							
C <sub>2</sub> 以下气体	3.0	1.8	4.9	3.40	2.20	5.00	
C <sub>3</sub> *	1.5	0.8	3.2	1.58	1.24	2.45	
C <sub>3</sub> *	4.1	2.3	7.0	4.37	2.77	6.19	
i-C <sub>4</sub>	5.1	2.8	8.9	4.83	3.77	6.69	
n-C <sub>4</sub> *	0.9	0.5	2.1	1.25	1.00	1.89	
C <sub>4</sub> *	7.5	3.4	10.4	7.70	4.42	10.42	
气体合计	22.1	11.4	36.5	22.50	15.40	32.42	
脱丁烷汽油	59.6	38.3	44.3	60.60	39.60	49.68	
轻柴油	7.2	39.3	7.2	7.20	36.00	7.20	
重柴油	3.5	3.5	3.5	3.70	3.65	3.70	
焦炭	7.6	7.5	8.5	6.00	5.80	7.00	
合计	100.0	100.0	100.00	100.00	100.0	100.00	

表 1-7 胜利减压渣油加氢裂化产品收率

原 料 油	胜利减压渣油	胜利减压渣油
原料油初馏点, °C	525	525
原料油含硫量, % (重)	2	2
原料油含氮量, % (重)	1	1
原料油相对密度, $d_4^{20}$	1.0544	1.0443
原料油粘度, $\text{m}^2/\text{h}$ (150°C)	3.06	2.16
加氢裂化转化率, % (体)	95	85
收率(对原料油), % (重)		
H <sub>2</sub> S	2.63	2.42
NH <sub>3</sub>	0.42	0.31
C <sub>1</sub>	1.84	1.51
C <sub>2</sub>	1.78	1.46
C <sub>3</sub>	2.13	1.74
C <sub>4</sub>	2.31	1.89
C <sub>5</sub> ~ 180°C	17.37	13.83
180 ~ 350°C	39.12	32.72
350 ~ 525°C	29.43	30.14
525°C 以上	5.34	15.85
合计(含加入的氢)	102.37	101.87

表 1-8 不同加工方案时加氢裂化产品收率

加 工 方 案	航 煤 方 案	柴 油 方 案	石 脑 油 方 案
原料油			
组成, % (重)			
减压柴油	80	80	80
焦化蜡油	20	20	—
催化裂化循环油	—	—	20
相对密度, $d_4^{20}$	0.9045	0.9045	0.9123
含硫量, % (重)	0.90	0.90	0.80
含氮量, % (重)	0.227	0.227	0.158
含氧量, % (重)	0.18	0.18	0.12
氢耗, $\text{m}^3$ (标态) / $\text{m}^3$ - 原料油	280	232	366
收率, % (重)			
H <sub>2</sub> O	0.20	0.20	0.13
NH <sub>3</sub>	0.28	0.28	0.19
H <sub>2</sub> S	0.96	0.96	0.85