

普通高等教育“十一五”国家级规划教材修订版



有机化工生产技术

(第二版)

王焕梅 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材修订版

有机化工生产技术

Youji Huagong Shengchan Jishu

(第二版)

王焕梅 主编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材修订版,也是国家级精品课程“有机化工生产技术”的配套教材。

本书针对高职教育培养“技术技能型”人才的要求,强化了专业理论知识,同时选用我国现有装置的真实范例,更突出与岗位“零对接”的现场实际较为密切知识的分析和讨论,也对国外先进技术进行了部分介绍。全书共分为十章,前五章主要阐述七大基本有机原料——乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇的生产技术;后五章讲解七大基本有机原料的衍生产品的生产技术。每种产品的生产技术包括产品性质和用途的介绍、生产方法的发展、生产原理的分析、工艺条件的选择及工艺流程的安排,同时介绍了化工装置的开、停工知识和各装置常见的异常现象及处理方法、主要的工艺计算等,在每一章“知识窗”栏目中介绍新产品和新工艺等。

本书适用于高职院校的有机化工、石油化工或化工工艺等专业的学生作为专业课教材,也可供有机化工厂专业技术人员、管理人员及现场操作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化工生产技术 / 王焕梅主编. -- 2版. -- 北京: 高等教育出版社, 2013.8

ISBN 978-7-04-037812-2

I. ①有… II. ①王… III. ①有机化工—化工产品—生产工艺—高等职业教育—教材 IV. ①TQ206

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第136952号

策划编辑 董淑静
插图绘制 宗小梅

责任编辑 董淑静
责任校对 刘娟娟

封面设计 于涛
责任印制 尤静

版式设计 王艳红

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 化学工业出版社印刷厂
开 本 787mm × 1092mm 1/16
印 张 19.25
字 数 460千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
版 次 2007年1月第1版
2013年8月第2版
印 次 2013年8月第1次印刷
定 价 29.90元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 37812-00

高等职业教育化学化工类专业系列 教材编审委员会

主任:曹克广 丁志平

副主任:李居参 张方明 杨宗伟 李奠础

委员:(以姓氏笔画为序)

马秉骞	于乃臣	邓素萍	牛桂玲	王宝仁	王炳强
王建梅	王桂芝	王焕梅	田立忠	关荐伊	刘爱民
刘振河	刘登辉	曲志涛	孙伟民	伍百奇	许宁
陈长生	陈宏	初玉霞	冷士良	冷宝林	吴英绵
张正兢	张荣成	张淑新	陆英	林峰	周波
胡久平	胡伟光	侯文顺	侯侠	赵连俊	高琳
耿佃国	索陇宁	徐瑞云	曹国庆	程忠玲	魏培海

第二版前言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材修订版,也是国家级精品课程“有机化工生产技术”的配套教材。

本书第一版自2007年出版以来,在化工类高职院校受到广泛的关注并得到使用者的高度评价,在化工生产技术相关课程教学中发挥了重要的作用。随着高等职业教育教学改革不断深化,本书应用较广的专业如“应用化工技术”、“有机化工生产技术”及“石油化工生产技术”等相关人才培养方案对培养“技术技能型”人才更为强调,所以在教材的内容上需要强化相关的理论知识;而“有机化工生产技术”作为一门核心专业课程也希望与岗位所需知识进行“零对接”,使学生毕业后很快适应工作岗位需要;同时近年来我国有机化工行业发展很快,所以也要求专业课教材《有机化工生产技术》在新技术、新工艺、新产品的选择上都要与时俱进;此外根据这几年教师在使用过程中反馈信息,还需对本书部分内容进行增加或顺序调整。

鉴于以上几点原因,本次修订中,在原第一版的基础上调整和更新的主要内容如下:

1. 对教材各章涉及与年限有关的数据都进行了核对和更换,基本采用最新的相关数据。
2. 部分章节内容做了适当调整。如第一章的第二节与第三节进行对调,并增加部分原料选择分析内容;将第四章第三节流程图更换为更有理论说服力的图。
3. 反映新技术、新工艺,增加新产品介绍。每一章的“知识窗”内容进行修订,提高内容匹配度,对过时的内容进行更换;“管式炉”部分增加炉型图形和增加新炉型;所有产品都选择最新的生产技术;第十章增加了甲醇生产醋酸、二甲醚、烯烃等最新内容;对裂解气压缩内容进行调整,增加国内新技术突破内容;增加了国内实际生产的案例;增加主要精馏塔现场图片,等等。

本书绪论、第一章、第二章、第三章、第六章、第七章、第八章由兰州石化职业技术学院王焕梅修订,第四章和第九章由兰州石化职业技术学院袁科道修订,第五章和第十章由兰州石化职业技术学院王艳艳修订,中国石油化工研究院兰州化工研究中心李吉春参加了第一章和第二章部分内容的修订工作。

在本书修订过程中,兰州石化职业技术学院及所在地石化企业也给予了大力支持,在此一一表示感谢。同时感谢高等教育出版社给予的指导。修订过程中,编者参考了大量的文献资料,特别是百度文库的相关资料,在此特向文献资料作者表示感谢。所列参考文献如遗漏之处,敬请谅解。

由于编者水平有限,加之时间仓促,难免有不妥之处,敬请广大师生和读者批评指正,并深表感谢。

编者
2013年1月

第一版前言

高等职业教育强调职业性、实用性和地方性,对理论知识坚持“必需、够用”的原则,对实践知识更强调对职业的针对性和职业技能的培训。化工技术类专业的培养模式和教学改革都围绕着采用“双证制”来进行,即毕业生不仅有学历证书,还要至少有一种职业资格证书,学生毕业即能上岗工作。本教材就是针对这一思路而编排相关教学内容的。选择理论知识内容简明扼要、通俗易懂;实际知识大多选用我国现有装置的真实范例,更突出与现场实际较为密切的知识的分析和讨论,为学生取得操作工技能证书奠定了基础,同时也对国内、外先进技术进行了介绍。

全书共分为十章,前五章主要阐述七大基本有机原料——乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇的生产技术,即第一章石油烃热裂解、第二章裂解气的分离、第三章丁二烯的生产、第四章石油芳烃的生产、第五章甲醇的生产;后五章讲解七大基本有机原料的衍生产品的生产技术,即第六章乙烯系产品的生产、第七章丙烯系产品的生产、第八章 C_4 系产品的生产、第九章芳烃系产品的生产、第十章甲醇系产品的生产。每个产品的生产技术包括产品性质和用途的介绍、生产方法的发展、生产原理的分析、操作条件的选择及工艺流程的安排、典型设备的介绍,同时对重点化工装置的开、停工知识和常见的异常现象及处理方法等也做了介绍;在绪论中介绍了基本概念和基本计算,与相关基础课有了必要的衔接;在每章还设计了“动手查资料”、“相关链接”、“知识窗”、“思考题”等栏目,旨在拓宽学生的知识面和培养学生的主动性。

本书绪论、第一章、第二章、第三章和第八章由兰州石化职业技术学院的王焕梅编写,第四章和第九章由兰州石化职业技术学院的袁科道编写,第六章和第七章由南京化工职业技术学院的程惠明编写,第五章和第十章由辽宁石油化工大学的王景芸编写,全书由王焕梅统稿,南京化工职业技术学院的许宁担任主审。

在2006年7月于兰州石化职业技术学院举行的化工技术类专业教材审稿会上,各位专家提出了宝贵的意见,在编写过程中还得到了兰州石化公司石化研究院李吉春同志的指导和帮助,编写人员所在地石油化工企业也给予了大力支持,在此一一表示感谢;同时也感谢高等教育出版社的组织和指导。在编写教材的过程中,作者参考了大量的文献资料,在此特向文献资料作者表示感谢。所列参考文献如有遗漏之处,敬请谅解。

由于编者水平所限,加之时间仓促,难免有不妥之处,敬请广大师生和读者批评指正,并深表感谢。

编者

2006年8月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

短信防伪说明

本图书采用出版物短信防伪系统，用户购书后刮开封底防伪密码涂层，将16位防伪密码发送短信至106695881280，免费查询所购图书真伪。

反盗版短信举报

编辑短信“JB，图书名称，出版社，购买地点”发送至10669588128

短信防伪客服电话

(010) 58582300

目 录

绪论	1	四、本课程的内容及学习方法	9
一、化学工业	1	知识窗	11
二、有机化工	2	习题	11
三、生产过程的常用指标	7		
模块一 七大基本有机原料的生产技术			
第一章 石油烃热裂解	14	二、烃类裂解过程中部分异常现象产生 的原因与处理方法	44
第一节 乙烯的生产方法	15	第七节 化工生产过程中开、停车的 一般要求	44
一、管式炉裂解技术	15	一、基建完成后的第一次开车	45
二、催化裂解技术	15	二、停车及停车后的处理	46
三、甲醇制烯烃技术	16	知识窗	47
第二节 石油烃热裂解的生产原理	17	本章小结	48
一、烃类裂解的一次反应	17	习题	49
二、烃类裂解的二次反应	18	第二章 裂解气的分离	51
第三节 石油烃热裂解的原料	19	第一节 裂解气的组成及分离方法	51
一、裂解原料的来源和种类	20	一、裂解气的组成及分离要求	51
二、衡量原料裂解性能的指标	21	二、裂解气分离方法简介	52
三、裂解原料与生产的关系	23	第二节 压缩与制冷	53
四、裂解原料的选择	23	一、裂解气的压缩	53
第四节 石油烃热裂解的操作条件	24	二、制冷	55
一、裂解温度	24	第三节 气体净化	59
二、停留时间	26	一、酸性气体的脱除	59
三、裂解反应的压力	27	二、脱水	61
第五节 石油烃热裂解的工艺流程	29	三、脱炔	62
一、管式炉的基本结构和炉型	29	四、脱一氧化碳(甲烷化)	64
二、裂解气急冷	35	第四节 裂解气深冷分离	65
三、清焦	38	一、深冷分离流程	65
四、裂解工艺流程	41	二、脱甲烷塔	70
第六节 生产过程中异常现象的 处理	43	三、乙烯的精馏	72
一、生产过程中常见的异常现象及其 产生的原因	43	四、丙烯的精馏	73

第五节 裂解气分离操作过程中的 异常现象	74	第二节 裂解汽油加氢	110
知识窗	74	一、裂解汽油的组成	110
本章小结	75	二、裂解汽油加氢精制过程	110
习题	75	第三节 对二甲苯的生产	113
第三章 丁二烯的生产	78	一、概述	113
第一节 丁二烯的生产方法	78	二、歧化或烷基转移生产苯与二甲苯	116
一、乙腈法	79	三、C ₈ 芳烃异构化	118
二、二甲基甲酰胺法	79	四、C ₈ 芳烃的分离	120
三、N-甲基吡咯烷酮法	80	知识窗	121
第二节 C ₄ 抽提生产丁二烯	81	本章小结	122
一、萃取精馏的基本原理	82	习题	122
二、萃取精馏的操作特点	82	第五章 甲醇的生产	125
三、工艺流程	83	第一节 生产方法	127
第三节 丁二烯萃取精馏塔(ACN法)生 产过程中的异常现象举例	88	一、氯甲烷水解法	127
知识窗	89	二、甲烷直接氧化法	127
本章小结	89	三、合成气生产甲醇法	128
习题	89	第二节 合成气生产甲醇	129
第四章 石油芳烃的生产	91	一、生产原料——合成气的制备	129
第一节 催化重整	91	二、生产甲醇的原理	131
一、概述	91	三、生产甲醇的操作条件	132
二、催化重整的反应原理	96	四、生产甲醇的工艺流程	133
三、催化重整的工艺过程	100	知识窗	137
四、催化重整的发展历程及趋势	107	本章小结	137
		习题	137
模块二 基本有机原料衍生产品的生产技术			
第六章 乙烯系产品的生产	140	三、影响氧化的因素	149
第一节 乙烯直接氧化法生产环氧 乙烷	141	四、工艺流程	151
一、概述	141	五、典型设备——鼓泡塔反应器	153
二、反应原理	142	第三节 乙烯气相氧化法生产醋酸 乙酯	154
三、操作条件	143	一、概述	154
四、工艺流程	145	二、反应原理	155
五、典型设备——氧化反应器	146	三、操作条件	156
第二节 乙烯液相氧化法生产乙醛	147	四、工艺流程	158
一、概述	147	五、典型设备——醋酸蒸发器	159
二、生产原理	148	第四节 乙烯氯化法生产氯乙 烯	160

一、概述	160	四、工艺流程	203
二、反应原理	162	第三节 甲基叔丁基醚的生产	205
三、操作条件	164	一、概述	205
四、工艺流程	165	二、反应原理	205
五、典型设备——流化床反应器	169	三、操作条件	206
知识窗	170	四、工艺流程	207
本章小结	171	知识窗	209
习题	171	本章小结	209
第七章 丙烯系产品的生产	173	习题	210
第一节 丙烯氨氧化生产丙烯腈	174	第九章 芳烃系产品的生产	212
一、概述	174	第一节 苯烷基化生产乙苯	214
二、反应原理	176	一、概述	214
三、操作条件	177	二、反应原理	214
四、工艺流程	179	三、操作条件	217
五、典型设备——流化床反应器	180	四、工艺流程	218
第二节 苯酚和丙酮的生产	181	第二节 乙苯脱氢生产苯乙烯	220
一、概述	181	一、概述	220
二、反应原理	181	二、反应原理	221
三、操作条件	183	三、操作条件	222
四、工艺流程	184	四、工艺流程	224
第三节 丁辛醇的生产	186	第三节 硝基苯催化加氢生产苯胺	226
一、概述	186	一、概述	226
二、反应原理	187	二、反应原理	228
三、操作条件	189	三、操作条件	229
四、工艺流程	192	四、工艺流程	230
五、典型设备——羰基合成反应器	193	第四节 对二甲苯氧化生产对苯二	
知识窗	194	甲酸	233
本章小结	195	一、概述	233
习题	195	二、反应原理	233
第八章 C₄ 系产品的生产	197	三、操作条件	234
第一节 概述	197	四、工艺流程	236
一、C ₄ 烃的来源及组成	197	第五节 苯乙烯装置操作案例	239
二、C ₄ 烃分离的流程和方法	198	一、工艺流程及说明	240
三、C ₄ 烃的综合利用途径	199	二、工艺指标	247
第二节 顺丁烯二酸酐的生产	200	三、操作指南	253
一、概述	200	四、主要设备明细	260
二、反应原理	201	知识窗	262
三、操作条件	202	本章小结	263

习题	263	一、概述	278
第十章 甲醇系产品的生产	266	二、反应原理	280
第一节 甲醛的生产	267	三、影响因素	280
一、概述	267	四、工艺流程	281
二、银法生产甲醛	267	第四节 以甲醇为原料生产烯烃	284
三、铁钼法生产甲醛	270	一、概述	284
第二节 甲醇气相脱水生产二甲醚	273	二、反应原理	284
一、概述	273	三、操作条件	285
二、反应原理	275	四、工艺流程	286
三、操作条件	275	知识窗	288
四、工艺流程	276	本章小结	288
第三节 甲醇羰基合成生产醋酸	278	习题	289
附录	291		
部分有机化工常用物质重要物理性质数据表	291		
参考文献	294		

绪论

知识目标

- 了解化学工业的分类及有机化工的含义
- 理解有机化工的原料来源
- 掌握有机化工生产技术的相关概念

能力目标

- 能分析石油炼制为有机化工提供原料的途径
- 能应用生产过程主要指标的概念进行计算

一、化学工业

(一) 化学工业的概念

化学工业是指利用化学反应改变物质的结构、成分、形态而生产化学品的制造工业。

化学工业包括多种门类的工业:基本化工原料的制备,染料、火药、医药、香精、香料、油漆、涂料、农药、塑料、化肥、感光材料、化学试剂、洗涤剂、制冷剂生产,石油工业、冶金工业、食品工业、燃料工业、皮革工业、陶瓷工业、玻璃工业、合成橡胶工业以及铀的浓缩提取等都属于化学工业范畴。

(二) 化学工业的历史

1913年,合成氨化学肥料开始生产。1941年,DDT作为杀虫剂开始进入市场,此后化肥和农药生产成为化学工业的重要行业。1921年,乙烯生产开始了石油工业的发展,随后大量的化纤、塑料、橡胶产品开始生产,石油和天然气也廉价供应,石油化工得到了蓬勃发展。1928年,抗生素盘尼西林被发现,开创了抗生素类药物生产的先河。而1953年DNA双螺旋结构的发现更是奠定了基因工程药物的基础,制药已经成为化学工业中的一个重要行业。随着科学技术的进步,化学工业的范围越来越大。

同样,有机化学工业的发展也与科学技术的进步相对应。19世纪末期开始了碳化钙的电炉法工业生产,为以煤为基础原料,从乙炔合成基本有机产品创造了条件。1910年前后,在德国实现了由乙炔制四氯乙烯、三氯乙烯、乙醛、醋酸等的工业生产。以煤为基础原料的另一条主要路线,是从合成气或一氧化碳合成基本有机产品。1923年,合成甲醇技术在德国的成功,开始了以合成气作为一种工业合成原料的发展历史。随着石油化工的发展,利用石油烃类原料合成有机产品一直受到注意。一方面由石油烃出发,经裂解制烯烃、制乙炔和转化为合成气等过程相继实现工业生产;另一方面,自1920年由丙烯合成异丙醇投入工业生产以后,以烯烃为起点的有机合成工业不断地得到很大发展。以上说明有机化工从以煤为基础原料转向以石油烃类为基础原

料,以及从以乙炔为原料的合成转向以烯烃为原料的合成。

(三) 化学工业的分类

化学工业按产品的元素构成大体可分为两大类:无机物化学工业和有机物化学工业,简称无机化工和有机化工。虽然组成有机化合物的元素品种并不多,但有机化合物的数量却十分庞大。目前,已确定结构的有机化合物已超过 1 000 万种,且每年仍以几万到几十万的速度在递增。但目前无机化合物只有几十万种。这说明有机化工产品的数量和品种在整个化学工业中占有重要地位。

有机化工涉及的范围较广,如石油炼制工业、石油化学工业、有机精细化工、高分子化工、食品化工等。

如果按原料的来源和加工特点来分类,化学工业则可分为石油化工、煤化工、天然气化工等。

在化学工业各部门之间,由于原料与产品的关系,而存在着相互依存和相互交叉的关系。例如,合成气是燃料化工的产品,又是无机化工(如合成氨)和有机化工(如甲醇)的原料;乙烯、丙烯等大量石油化学品,都是有机化工原料,又分别是聚乙烯、聚丙烯等聚合物的单体;二氧化钛既是无机盐工业的产品,又是颜料工业的产品;硝酸铵既可用于作化肥,又可用于作炸药;聚丙烯酰胺既是高分子化工的产品,又是一种油田化学品、水处理剂,后者属于精细化学品等。这说明化学工业所属部门的划分不是绝对的,它依划分的角度而异,也随着生产的发展阶段和各国情况的不同而有所变化。

二、有机化工

有机化工是有机化学工业的简称,又称为有机合成工业,是以石油、天然气、煤等为基础原料,主要生产各种有机物产品的工业。

(一) 有机化工产品

从石油、天然气、煤等自然资源出发,经过化学加工得到的以碳氢化合物及其衍生物为主的基本有机化工产品,如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙炔、萘等,它们是有机化工的基础原料,产量很大。这些基本有机化工产品经过各种化学合成过程可以生产出种类繁多、品种各异、用途广泛的有机化工产品,如以乙烯为原料进一步合成、生产氯乙烯、环氧乙烷,以丙烯为原料生产丙烯腈等产品。本教材的内容也是根据这一思路进行编排的,即前五章讲解乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇等基本有机化工产品的生产,后五章则是介绍以这些产品为原料进一步生产其他有机化工产品的生产技术。

(二) 有机化工的原料来源

有机化工的原料来源也在发生变化,最早是采用农林副产品,后来主要使用煤。第二次世界大战后,石油和天然气所占比例逐渐增加,在发达国家,以石油和天然气为原料的有机化工产品已占 93% 以上。由于农林副产品的收购和储存困难,品种单调,虽然近年来用粮食生产乙醇有所发展,但规模较大的企业不多。因此,人们把煤、天然气、石油称为有机化工的三大原料资源。

1. 煤及其利用

煤是古代的植物埋在地下,在几乎没有空气的情况下,经过长期的煤化作用而形成的固体燃料。

煤的结构极其复杂,但都含有芳核结构,所以煤是由含碳、氢的多种结构的大分子有机化合物和含少量硅、铝、铁、钙、镁的无机矿物组成的。煤与大多数工业上重要的有机化工产品相比,含氢太少,而且有稠环结构,所以要将其转化为有用的化学产品,需要进行深度加工。其加工方

法主要如下。

(1) 煤的焦化(或高温干馏)

在隔绝空气的条件下加热煤,使其分解生成焦炭、煤焦油、粗苯和焦炉气。其中在煤焦油中可得到萘,在粗苯中可得到苯、甲苯、二甲苯等。

(2) 煤的气化

煤的气化是以煤或煤焦油为原料,以氧气、水蒸气等作为气化剂在高温条件下通过化学反应把煤或煤焦油转化为含氢、一氧化碳等气体的过程。由氢和一氧化碳等气体组成的混合物称为合成气。合成气是一种重要的化工原料,除用于生产合成氨外,还可以生产有机化工产品,如甲醇等。

(3) 煤的液化

煤的液化是指煤经过化学加工转化为液体燃料的过程。煤的液化分为直接液化和间接液化。

煤的直接液化是采用加氢的方法,使煤转化为液态烃。液化产品也称为人造石油,可进一步加工成各种液体燃料。

煤的间接液化是预先制成合成气,然后通过催化剂作用将合成气转化为烃类燃料和含氧化合物燃料。

20世纪50年代,煤曾作为有机化工的主要原料。20世纪60年代后,由于石油化工的发展,煤在化工原料中的位置开始下降。但由于石油及天然气储量有限,所以近年来煤化工又逐渐发展起来(具体内容请参考煤化工的相关资料,本教材不再详述)。

2. 天然气及其利用

天然气是埋藏在地下的主要含甲烷的可燃性气体。

21世纪被人们称为天然气时代,天然气不仅是一种清洁优质的能源,而且也是一种重要的化工原料。

根据天然气的组成可将天然气分为干气和湿气。干气的主要成分是甲烷,其次还有少量的乙烷、丙烷和丁烷及更重的烃,也会有 CO_2 、 N_2 、 H_2S 和 NH_3 等,对它稍加压缩不会有液体产生,故称为干气。湿气中除含有甲烷和乙烷等低碳烷烃外,还含有少量的轻汽油,对它稍加压缩就有称为凝析油的液态烃析出,故称为湿气。

干气是生产合成氨和甲醇的重要化工原料。湿气中的 C_2 以上烃类含量高,这些烃类都是热裂解制低级烯烃的优质原料(见第一章)。



动手查资料

查有关“天然气化工”方面的资料,比较我国与世界天然气化工的现状 & 发展。

3. 石油及其利用

石油是化石燃料之一,是从地下深处开采出来的黄色乃至黑色的可燃性黏稠液体,常与天然气并存。它是由远古海洋或湖泊中的生物在地下经过漫长的地球化学演化而形成的复杂混合物。

石油不是一种单纯的化合物,而是由数百种碳氢化合物组成的混合物,成分非常复杂。其成分按化学组成可分为烃类和非烃类两大类。烃类主要是烷烃、环烷烃和芳香烃,一般不含烯烃。非烃类主要是含硫化合物、含氮化合物、含氧化合物及胶质和沥青质等。

由油田开采出来未经加工处理的石油称为原油。将原油加工成各种石油产品的过程称为石油

炼制。石油在开采和加工过程中,得到许多气体和液体产品,它们都是有机化工的原料。因此,有机化工原料的来源与石油炼制工业有密切的关系,必须对石油炼制工业有一个大概的认识。

在此主要介绍石油炼制过程中的常减压蒸馏、催化裂化、催化重整、催化加氢裂化、焦化和加氢精制等工艺生产过程。

(1) 原油的常减压蒸馏

常减压的工艺流程图如图 0-1 所示。

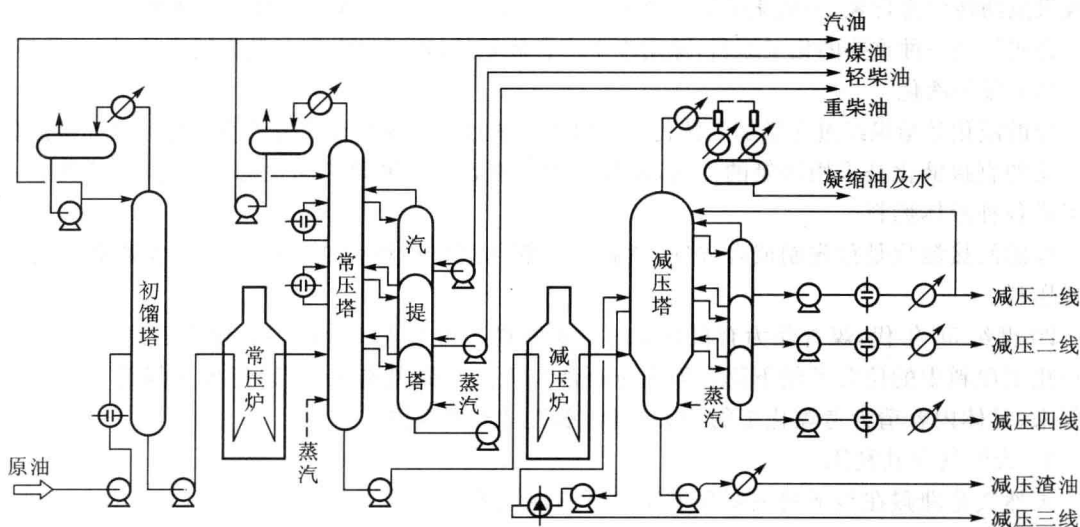


图 0-1 常减压的工艺流程图

预处理过的原油经预热到 $200\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后进入初馏塔,初馏塔主要将原油中部分较轻的组分蒸出。蒸出的塔顶油气经冷凝冷却后进行气、液分离,气体称为拔顶气,液体是轻汽油。初馏塔底馏出的称为拔头原油。拔头原油经常压炉加热到 $360\sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$,进入常压塔,在此轻质油料被汽化蒸出。常压塔塔顶蒸出汽油;常压塔侧线馏分分别进入汽提塔进行汽提蒸馏,然后用泵送经换热器冷却后作为煤油、轻柴油和重柴油去成品罐。塔底馏分称为常压重油。常压重油再用泵送经减压炉加热到 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右进入减压塔进行减压蒸馏。采用减压操作是为了避免在高温下重组分的分解。减压塔顶油气经冷凝冷却后用二级蒸汽抽空器抽去不凝气,以保证在要求的真空度下操作。减压塔侧线的馏分油可作为催化裂化等二次加工的原料或生产润滑油的原料。减压塔底油称为减压渣油,它经泵升压后与原油换热以回收热量,再经适当冷却后送出装置。

原油经常减压蒸馏后,得到拔顶气、汽油、煤油、柴油、催化裂化原料或生产润滑油的原料等。拔顶气中乙烷占 $2\%\sim 4\%$,丙烷约占 30% ,丁烷约占 50% ,其余为 C_5 及 C_5 以上的组分,可用作燃料或作为生产烯烃的裂解原料。初馏塔顶和常压塔顶得到的轻汽油和(重)汽油,称为直馏汽油,也称为石脑油,它是有机化工过程中裂解生产低级烯烃的很好的原料,经过重整处理还可制取石油芳烃和高质量的汽油。原油直接蒸馏得到的煤油、柴油也称为直馏煤油、直馏柴油,它们除可进一步加工、制取合格的燃料油外,都是重要的裂解原料。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”,可作为炼油厂的裂化原料或生产润滑油的原料,也可作为化工厂生产烯烃的裂解原料。减压渣油可作为锅炉燃料,也可进一步分离出高黏度的润滑油和地蜡,

或氧化得到石油沥青、焦化得到石油焦,并副产气态烃、汽油和柴油等。

原油的常减压蒸馏过程只是物理过程,并不发生化学变化,所以得到的轻质燃料无论是数量还是质量都不能满足要求。例如,汽油的收率一般不足 25%,辛烷值只有 30~40。原油的常压蒸馏和减压蒸馏称为原油的一次加工。为了生产更多的燃料和化工原料,需对各个馏分进行二次加工,即常减压馏分油需经进一步化学加工过程,如催化裂化、催化重整、催化加氢裂化、延迟焦化等。

(2) 催化裂化

催化裂化是炼油厂中提高原油加工深度,生产汽油、柴油和液化气的最重要的一种重油轻质化的工艺过程。

催化裂化是重质油在酸性催化剂存在的条件下,于 500 °C 左右, $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ Pa 下发生裂解,生成气态烃、汽油、柴油和焦炭的过程。

$C_1 \sim C_2$ 的气体称为干气,占 10%~20%。其余 $C_3 \sim C_4$ 的气体被冷凝为液态烃,称为液化气。干气中含有 10%~20% 的乙烯,液化气中丙烯和丁烯的含量可达 50% 左右,它们都是基本的有机化工原料。液化气中还含有丙烷和丁烷,可作为生产烯烃的裂解原料。催化裂化生产的汽油和柴油产品中因含有较多的烯烃,所以不宜作为裂解的原料。

(3) 催化重整

催化重整是生产石油芳烃和高辛烷值汽油组分的主要工艺过程,是炼油和石油化工的重要生产工艺之一。催化重整是以 $C_6 \sim C_{11}$ 石脑油为原料,在一定的操作条件和催化剂的作用下,使轻质原料油(石脑油)的烃类分子结构重新排列整理,转变成富含芳烃的高辛烷值汽油(重整汽油),并副产液化石油气和氢气的过程。

催化重整最初用来生产高辛烷值汽油,但现在已成为生产芳烃的重要方法。

催化重整中主要的化学反应是环烷烃和烷烃脱氢芳构化而形成芳烃、正构烷烃异构化生成异构烷烃(参见第四章)。

由于产物中的芳烃和异构烷烃多,所以汽油的辛烷值很高,达 90 以上。经反应后所得到的重整汽油中含 30%~60% 的芳烃,还含有烷烃和少量的环烷烃。重整汽油经抽提出芳烃后,抽余油可作为汽油组分,也可作为生产烯烃的裂解原料。

(4) 催化加氢裂化

催化加氢裂化是在加热、高氢压和采用具有裂化和加氢两种作用的双功能催化剂的条件下,使重质油发生裂化反应,转化为气态烃、汽油、喷气燃料(航煤)、柴油等的过程。

催化加氢裂化过程中主要发生的化学反应有大分子烷烃加氢裂解成较小分子的烷烃;环烷烃开环生成链烷烃;芳烃加氢生成环烷烃;含 S、N、O、金属等元素的化合物加氢分别生成 H_2S 、 NH_3 、 H_2O 、金属和烷烃。

催化加氢裂化的产品中,气体产品主要成分为丙烷和丁烷,可作为裂解的原料。汽油(石脑油)可以直接作为汽油组分或溶剂油等石油产品,也可作为催化重整原料或生产烯烃的裂解原料。加氢裂化喷气燃料(航煤)烯烃含量低,芳烃含量少,结晶点低,烟点高,是优质的喷气燃料。加氢裂化柴油的硫含量很低,芳烃含量也较低,十六烷值大于 60,安定性高,适合用来调和生产低硫车用柴油。加氢裂化尾油芳烃指数(BMCI)低,是裂解制乙烯的良好原料。

(5) 延迟焦化

焦化是以贫氢的重质油(如减压渣油、裂化渣油等)为原料,在高温下进行深度的热裂解和缩

合反应的热加工过程。延迟焦化只是在加热炉管中控制原料油基本上不发生裂化反应，而延缓到专设的焦炭塔中进行裂化反应，故称为“延迟焦化”。

焦化过程的产物有气态烃、汽油、柴油、蜡油和焦炭。气态烃中所含的乙烯、丙烯和丁烯可直接回收利用，气态烃中所含大量的甲烷和乙烷，可作为有机化工原料。焦化汽油和焦化柴油中不饱和烃含量高，必须经过加氢精制后才能作为汽油和柴油产品的调和组分，加氢焦化汽油还可作为催化重整原料或裂解原料。焦化蜡油主要作为催化裂化原料。焦炭可作为冶炼工业或其他工业的燃料。

综上所述，从石油和天然气中获得有机化工原料的途径有两个：一是天然气加工厂的轻烃，如乙烷、丙烷、丁烷等；二是炼油厂的加工产品，如炼厂气（炼油厂生产的气体总称）、石脑油、柴油、重油等，以及炼油厂的二次加工油，如焦化加氢汽油、加氢裂化汽油等。主要途径如图 0-2 所示。

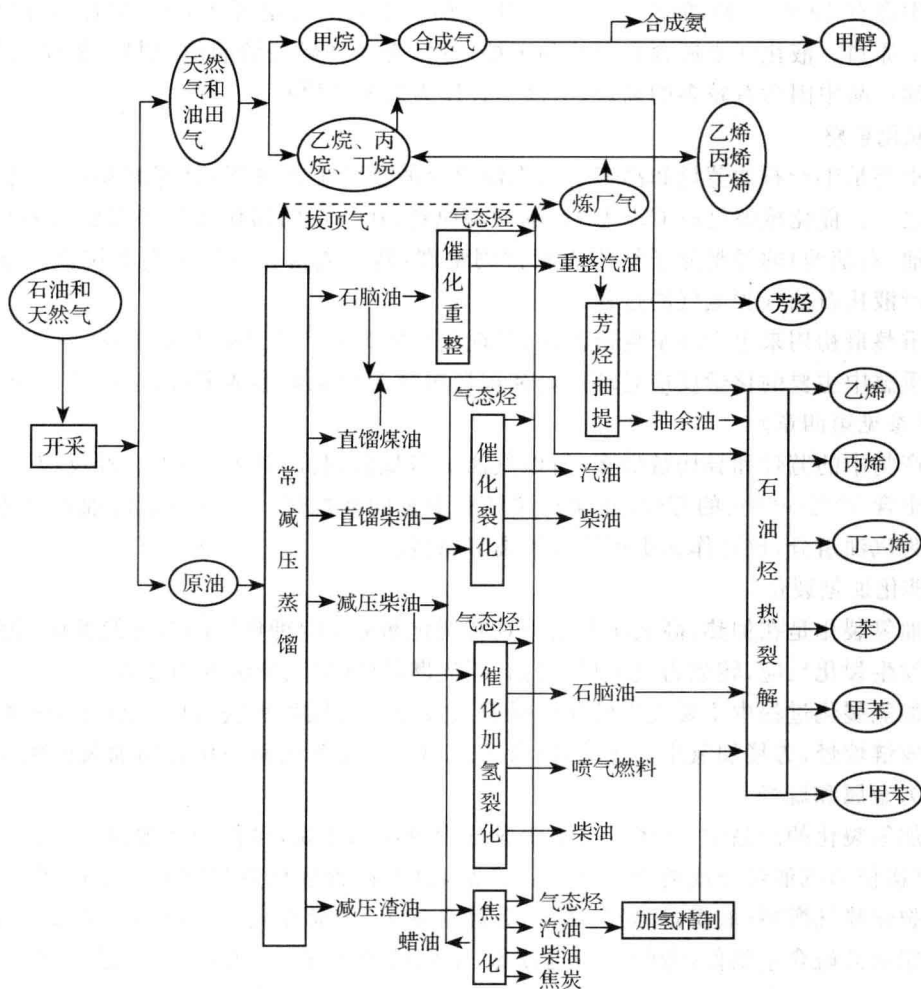


图 0-2 从石油和天然气中获取有机化工原料的主要途径示意图