

中等职业学校教材

# 基本有机化工工艺学

第二版

舒均杰 主编



化学工业出版社

·北京·

# 前 言

本教材第一版自 1998 年出版以来至今已有 10 年时间，期间曾多次重印，得到兄弟院校师生的广泛使用。为了更好地适应近年来基本有机化学工业的发展和职业院校教学改革的需要，编者对本书进行了修订。

虽然过去 10 年时间，但本书第一版前言中所阐明的指导思想仍然是适用的。本次修订在保留第一版编排体系的基础上，本着简明实用的原则，对过时的内容作了更新，删去了繁琐和次要的内容，合并了部分共性内容，增加了基本有机化学工业的原料、化工生产过程中常用指标和工业催化剂两章内容。

本书共分七章，选择介绍了 16 种具有代表性的基本有机化工典型产品的生产工艺。在删除乙二醇产品生产工艺以及丙烯氨氧化反应过程物料衡算的同时，增加了氯乙烯和苯乙烯两种更具典型性的产品的生产工艺。各院校在使用本教材时可因地制宜，结合本地实际有选择地进行典型产品生产工艺的教学，以适应各地区工业生产发展的需要。

此次修订承蒙各兄弟院校的关心和鼓励，在此谨致谢意。修订中难免还有许多缺点和不妥之处，深切希望各院校师生在使用时提出批评指正。

编 者  
2008 年 12 月

# 第一版前言

本教材是根据(1996)化教材任字第10号——化学工业部中等专业学校教材编审出版任务书和全国化工中专教学指导委员会1996年3月于石家庄审定通过的化学工艺专业《基本有机化工工艺学》教学大纲编写的。

按照全国化工中专教学指导委员会编制、化工部人教司1995年12月颁发的化学工艺专业指导性教学计划,化学工艺专业的《基本有机化工工艺学》课程为《化学工艺学概论》的后续课,是共性原理的具体化。

按照本课程教学大纲的基本要求,本教材以原料路线作为编写体系,按碳一、碳二、碳三、碳四和芳烃系列介绍各自的主要合成产品。

基本有机化工产品种类繁多,合成路线多种多样。本教材限于学时,只能选择其中主要而又有一定代表性的产品进行介绍,在各大原料系列中,共精选了15种典型产品。通过对这些产品的生产原理讨论、工艺条件确定和工艺流程介绍,使学生掌握基本有机化工产品生产的工艺原理、工艺条件确定方法和工艺流程的组织原则,以达到工艺学教学的基本要求。

为了对工艺学教材编写进行新的探索,力求做到教材内容既反映基本有机化工的生产技术和发展水平,又体现教材的科学性、先进性、启发性和实用性,本教材在编写过程中,注意了理论与生产实际相结合,不贪多求全、不攀高求深,简明扼要,深入浅出、通俗易懂,便于教与学。

我国幅员辽阔,资源丰富,各地基本有机化工的发展又不尽相同。各校在使用本教材时可因地制宜,在保证基本内容教学的前提下,结合本地实际进行选择内容的讲授,以适应各地区工业生产发展的需要。

本书稿由湖南化工学校舒均杰负责编写,并由全国化工中专教学指导委员会工艺课程组组织审稿。济南石油化工经济学校副教授黎喜林任主审,北京化工学校潘茂椿和朱宝轩、天津化工学校梁凤凯、常州化工学校李耀中等同志参加审稿。与会同志提出了许多宝贵的修改意见,有的同志还转达了有关工厂技术人员对教材的修改建议,并提出了技术资料。在此,特向在本书编写和出版过程中给予热情支持和大力帮助的单位 and 同志表示衷心的感谢。

本教材由于时间仓促,加之编者水平所限,书中难免存在缺点和错误,敬请各任课老师和广大读者批评指正。

编者  
1997年8月

# 目 录

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 绪论 .....                       | 1  |
| 一、有机化学工业的分类 .....              | 1  |
| 二、基本有机化学工业在国民经济中的作用 .....      | 1  |
| 三、基本有机化学工业的发展概况 .....          | 2  |
| 四、基本有机化学工业的生产特点 .....          | 3  |
| 五、基本有机化学工业的发展方向 .....          | 4  |
| 六、基本有机化工工艺的性质、任务、特点和学习方法 ..... | 5  |
| 复习思考题 .....                    | 6  |
| <br>                           |    |
| 第一章 基本有机化学工业的原料 .....          | 7  |
| 第一节 天然气的化工利用 .....             | 7  |
| 一、天然气的组成及分类 .....              | 7  |
| 二、天然气的化工利用 .....               | 8  |
| 第二节 煤的化工利用 .....               | 9  |
| 一、煤的干馏 .....                   | 9  |
| 二、煤的气化 .....                   | 11 |
| 三、煤的液化 .....                   | 11 |
| 四、煤生产电石 .....                  | 12 |
| 第三节 石油的化工利用 .....              | 12 |
| 一、石油的组成及分类 .....               | 12 |
| 二、石油的常减压蒸馏 .....               | 13 |
| 三、催化裂化 .....                   | 14 |
| 四、催化加氢 .....                   | 15 |
| 五、催化重整 .....                   | 16 |
| 第四节 生物质的化工利用 .....             | 17 |
| 一、生物质的分类 .....                 | 17 |
| 二、生物质的化工利用 .....               | 18 |
| 第五节 基本有机化学工业的主要产品 .....        | 20 |
| 一、碳一系列主要产品 .....               | 20 |
| 二、碳二系列主要产品 .....               | 21 |
| 三、碳三系列主要产品 .....               | 22 |
| 四、碳四系列主要产品 .....               | 23 |
| 五、芳烃系列主要产品 .....               | 24 |
| 复习思考题 .....                    | 25 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| <b>第二章 化工生产过程中常用指标和工业催化剂</b> ..... | 26 |
| <b>第一节 化工生产过程中常用指标</b> .....       | 26 |
| 一、转化率、选择性和收率 .....                 | 26 |
| 二、消耗定额 .....                       | 29 |
| 三、空间速率和接触时间 .....                  | 30 |
| <b>第二节 工业催化剂</b> .....             | 31 |
| 一、催化剂的基本特征 .....                   | 32 |
| 二、催化剂的活性、选择性和作用 .....              | 32 |
| 三、催化剂的组成 .....                     | 33 |
| 四、固体催化剂的物理性能 .....                 | 34 |
| 五、固体催化剂的制备方法 .....                 | 36 |
| 六、催化剂的活化、使用和再生 .....               | 36 |
| 七、对工业催化剂的要求 .....                  | 39 |
| 复习思考题 .....                        | 39 |
| <br>                               |    |
| <b>第三章 碳一系列典型产品的生产工艺</b> .....     | 41 |
| <b>第一节 合成气生产甲醇</b> .....           | 41 |
| 一、反应原理 .....                       | 42 |
| 二、工艺条件 .....                       | 47 |
| 三、工艺流程 .....                       | 49 |
| 四、甲醇合成主要设备 .....                   | 53 |
| 五、生产操作与控制 .....                    | 56 |
| <b>第二节 甲醇催化氧化生产甲醛</b> .....        | 63 |
| 一、银催化法生产甲醛 .....                   | 64 |
| 二、铁钼催化法生产甲醛 .....                  | 67 |
| 三、甲醛生产技术评述 .....                   | 70 |
| 复习思考题 .....                        | 71 |
| <br>                               |    |
| <b>第四章 碳二系列典型产品的生产工艺</b> .....     | 72 |
| <b>第一节 乙烯络合催化氧化生产乙醛</b> .....      | 72 |
| 一、反应原理 .....                       | 72 |
| 二、工艺条件 .....                       | 76 |
| 三、工艺流程 .....                       | 78 |
| <b>第二节 乙醛氧化生产醋酸</b> .....          | 80 |
| 一、反应原理 .....                       | 81 |
| 二、工艺条件 .....                       | 84 |
| 三、工艺流程 .....                       | 85 |
| 四、工业生产醋酸的其他方法 .....                | 87 |
| <b>第三节 醋酸乙烯的生产</b> .....           | 89 |
| 一、乙烯氧化法生产醋酸乙烯 .....                | 90 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 二、乙炔法生产醋酸乙烯              | 95  |
| 第四节 乙烯环氧化生产环氧乙烷          | 99  |
| 一、反应原理                   | 100 |
| 二、工艺条件                   | 101 |
| 三、工艺流程                   | 103 |
| 四、环氧乙烷生产的安全技术            | 105 |
| 第五节 氯乙烯的生产               | 107 |
| 一、乙炔法生产氯乙烯               | 108 |
| 二、乙烯氧氯化法生产氯乙烯            | 112 |
| 复习思考题                    | 120 |
| <b>第五章 碳三系列典型产品的生产工艺</b> | 121 |
| 第一节 丙烯氨氧化生产丙烯腈           | 121 |
| 一、反应原理                   | 121 |
| 二、工艺条件                   | 124 |
| 三、工艺流程                   | 127 |
| 第二节 丙烯氧化生产丙烯酸            | 131 |
| 一、反应原理                   | 134 |
| 二、工艺条件                   | 136 |
| 三、工艺流程                   | 136 |
| 第三节 丙烯羰基合成丁辛醇            | 137 |
| 一、反应原理                   | 140 |
| 二、工艺条件                   | 142 |
| 三、工艺流程                   | 144 |
| 复习思考题                    | 146 |
| <b>第六章 碳四系列典型产品的生产工艺</b> | 147 |
| 第一节 丁二烯的生产               | 147 |
| 一、丁烯氧化脱氢生产丁二烯            | 149 |
| 二、碳四馏分抽提丁二烯              | 159 |
| 第二节 顺丁烯二酸酐的生产            | 164 |
| 一、苯氧化法生产顺丁烯二酸酐           | 165 |
| 二、正丁烷氧化法生产顺丁烯二酸酐         | 167 |
| 复习思考题                    | 171 |
| <b>第七章 芳烃系列典型产品的生产工艺</b> | 172 |
| 第一节 苯烷基化生产乙苯             | 172 |
| 一、反应原理                   | 172 |
| 二、工艺条件                   | 174 |
| 三、工艺流程                   | 175 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 四、粗乙苯精制方案 .....        | 176 |
| 五、物料衡算 .....           | 177 |
| 第二节 乙苯脱氢生产苯乙烯 .....    | 181 |
| 一、反应原理 .....           | 182 |
| 二、工艺条件 .....           | 183 |
| 三、工艺流程 .....           | 184 |
| 第三节 甲苯歧化生产二甲苯 .....    | 187 |
| 一、反应原理 .....           | 188 |
| 二、工艺条件 .....           | 189 |
| 三、工艺流程 .....           | 190 |
| 第四节 邻苯二甲酸酐的生产 .....    | 191 |
| 一、萘氧化法生产邻苯二甲酸酐 .....   | 191 |
| 二、邻二甲苯氧化生产邻苯二甲酸酐 ..... | 193 |
| 复习思考题 .....            | 196 |
| 参考文献 .....             | 198 |

# 绪 论

## 一、有机化学工业的分类

有机化学工业是利用有机合成方法生产有机化工产品的工业，是化学工业的重要组成部分，是国民经济的基础工业。

随着工业生产和科学技术的迅速发展，有机化学工业产品的种类和产量与日俱增，而国民经济各项事业的发展，对这些产品的需求量也越来越多。因此，有机化学工业就不得不分出许多部门和分支。按产品的性能在有机化学工业及国民经济中所起的作用，大体可分为以下三大门类。

### 1. 基本有机化学工业

基本有机化学工业是有机化学工业的基础，它的任务是：利用自然界中大量存在的煤、石油、天然气及生物质等资源，通过各种化学加工方法，制成一系列重要的基本有机化工产品，如乙烯、丙烯、丁二烯、醇、醛、酮、羧酸及其衍生物、卤代物、环氧化合物及有机含氮化合物等。这些产品有些具有独立用途，如作溶剂、萃取剂、抗冻剂等；但更大量地主要是用作其他有机化工产品生产的基础原料，经过进一步加工制成更为广泛的有机化工产品，如高分子合成材料、合成洗涤剂、表面活性剂、水质稳定剂、染料、医药、农药、香料、涂料、增塑剂、阻燃剂等。所以基本有机化学工业就是生产有机化工原料和重要有机产品的工业。

### 2. 精细有机化学工业

精细有机化学工业是指利用基本有机化工产品作为原料，经深度精细加工，生产具有功能性和最终使用性的有机化合物产品的工业。精细有机化学工业包括：表面活性剂、水质稳定剂、专用助剂、添加剂、胶黏剂、合成药物、染料、香料、农药等行业。精细有机化学工业产品的结构复杂、品种繁多，但生产规模不大（相对基本有机化工的产品而言）、生产过程步骤多，对产品纯度和质量的要求高。

### 3. 高分子化学工业

高分子化学工业是指利用基本有机化学工业产品，经过进一步化学加工，生产相对分子质量很大的有机聚合物的工业。高分子化学工业的主要产品为三大合成材料，即合成树脂及塑料、合成橡胶和合成纤维。

基本有机化学工业在整个有机化学工业中的地位以及它们的相互关系，可以用一个形象的比喻来说明：天然气、石油和煤等天然资源好比肥沃的土壤，有机化学工业好比一棵果树，基本有机化学工业的产品好比根茎和主干，高分子化学工业、精细有机化学工业等各类有机化学工业的产品好比是枝叶和果实。要使枝叶茂盛、果实丰硕，必须使根基深固、主干茁壮。所以世界各国都在大力发展基本有机化学工业。

## 二、基本有机化学工业在国民经济中的作用

基本有机化学工业产品种类多、数量大、用途广，它与国民经济许多部门都有着密切关



系。从直接使用来说，如溶剂、萃取剂、冷冻剂、抗冻剂、增塑剂等，都是广泛地直接应用于化学工业及其他工业部门的有机产品。更重要的是，基本有机化学工业为高分子合成材料工业提供原料。这些高分子材料不仅可以作为天然材料的代用品，而且在某些性能方面比天然材料更为优越。如维纶、锦纶、腈纶等合成纤维具有耐磨、耐酸碱、轻质保暖、经洗耐穿、不易皱、不吸水等性能，为天然纤维所不及。

基本有机化学工业对支援农业起着重要作用。它除了为农业现代化所使用的材料（合成橡胶、塑料薄膜及其他塑料制品等）提供原料和单体外，还为生产杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂等提供原料和中间体。同时又可替代农业为国民经济各部门提供原料，例如以合成酒精代替粮食发酵法制酒精，可大量节约工业用粮；又如为合成纤维工业提供多品种、大数量的原料和单体，可大量节约天然纤维原料——棉花，从而可使更多的耕地用于生产粮食和其他经济作物。

基本有机化学工业还为国防工业尖端科学技术的发展提供特种溶剂、高能燃料和制备特殊性能合成材料所需的原料及单体等。我国自行研制成功的“长征二号”捆绑型运载火箭和卫星，化工配套材料有化学推进剂、特种胶片、橡胶制品及高性能复合材料，占总发射重量的70%以上。所以，基本有机化学工业的发展，对我国社会主义农业现代化、工业现代化、国防现代化和科学技术现代化建设担负着重要使命，而它的发展在一定程度上也反映出—个国家的工业水平和科学技术发达的水平。

### 三、基本有机化学工业的发展概况

远在几千年以前，人们就已经懂得利用农林产品（生物质原料）制取某些基本有机化工产品，如用含淀粉较多的农副产品以发酵法生产酒精、醋酸就是例子。但是，大量农产品的消耗却满足不了工业需要，限制了基本有机化学工业的发展。直到20世纪初电石用于制取基本有机化工产品之后，才真正形成了基本有机化学工业。由焦炭或无烟煤与生石灰在电炉中熔融制造电石的第一个工厂于1895年建成，但电石乙炔最初主要用于金属切割和焊接，直到1910年以后，才开始用于生产基本有机化工产品。由电石乙炔可以生产乙醛、醋酸、丙酮、丁二烯、氯乙烯、醋酸乙烯、塑料、合成橡胶等产品，使基本有机化学工业发展成为一个巨大而重要的新兴工业。由于这一时期的化学工业是以煤为基础原料建立起来的，因此称之为煤化学工业，而基本有机化工原料（或产品）差不多都是由电石乙炔制取的，因此又把当时的基本有机化学工业称之为乙炔化学工业。

就在煤化工蓬勃发展的时期，以天然气、石油为原料制取基本有机化工产品的工业已开始出现。1920年，美国就开始采用石油为原料制取基本有机化工产品。发现将石油馏分经过高温（700~800℃）裂解，可生产大量乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯等重要基本有机化工产品，从而开辟了比单独从乙炔出发制取基本有机化工产品更为先进的新技术路线。由于石油、天然气资源充足，用其生产烯烃、炔烃、芳香烃的生产方法远比电石乙炔法简单，且成本低，因此到20世纪50年代初，以石油、天然气为原料的化学工业——石油化学工业，引起了世界各国的普遍关注。甚至石油、天然气资源贫乏的日本和西欧各国也竞相进口石油发展石油化学工业。

采用石油、天然气为原料，是有机化学工业的一次技术革命。随着石油化学工业在整个化学工业中所占的地位日趋重要，化学工业的原料迅速由无机物、煤炭及农林副产品转向石油和天然气。到20世纪60年代末，国外有机化工产品已有80%以上是由石油、天然气为

原料生产的。而塑料、合成橡胶、合成纤维这三大合成材料几乎全部依赖于石油化工生产。

近 40 年来，石油化学工业得到了迅速的发展，已成为当代化学工业的基石。它给化学工业的原料结构带来了根本性的变化，使化学工业的生产技术也发生了重大的改革。催化技术、分离技术、检测技术以及生产大型化的工程技术等方面的发展，使整个化学工业技术水平得到了大幅度提高。

乙烯是基本有机化学工业最重要的产品。它的发展带动着其他基本有机化工产品的发展。因此，乙烯产量往往标志着基本有机化学工业发展的水平。1960 年世界乙烯产量为 3.6Mt，1970 年上升到 19.0Mt，1988 年达到 54.5Mt，1996 年又上升到 84.9Mt，2006 年已经达到 122.5Mt。乙烯生产的迅速发展，使其他基本有机化工产品的生产也有了很大的增长，并在开发新工艺和新技术、简化生产方法、降低原料单耗和能耗、开辟新的原料路线、提供新产品、防治环境污染等方面取得了较大的进步。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前进的道路，并将推进其继续向前发展。

我国具有丰富的天然气、石油、煤等原料资源，为大力发展基本有机化学工业提供了丰厚的条件。然而，解放前<sup>①</sup>我国有机化学工业基础十分薄弱，丰富的天然资源被帝国主义所侵占和掠夺。当时，我国石油的勘探和开发都很落后，被称为“贫油”国，连点灯的煤油也得从国外进口，更谈不上石油化学工业的发展。解放后，我国石油、天然气工业得到了蓬勃发展。大庆油田开发后，摘除了我国石油工业落后的帽子，进口“洋油”的时代一去不复返了。

我国石油化学工业虽全面起步较晚，基础薄弱，但由于党和政府的高度重视，其发展速度非常之快。20 世纪 60 年代，我国主要的石油化工企业只有兰州化学工业公司和上海高桥化工厂，乙烯生产能力分别为 2.2 万吨/年和 0.6 万吨/年。70 年代，我国先后在北京、上海、辽宁、大庆和天津等地建起一批生产乙烯、合成纤维、合成树脂、合成氨、尿素等的大型石油化工装置，在四川建成了大型天然气化工基地。这些大型装置的建成投产，标志着我国的石油化工已逐步迈向现代化。80 年代，又先后在黑龙江、江苏、山东和上海建成了四套年产 30 万吨乙烯和与之配套的石油化工生产装置。进入 90 年代后，我国的石油化学工业已具备了雄厚的基础。到 2005 年底，我国石油加工能力已达 3.4 亿吨/年，乙烯产量已突破 750 万吨/年，均居世界前列。

在石油化工发展的同时，煤炭工业及煤化工也发展很快。目前我国原煤的产量已达到 25.23 亿吨/年，跃居世界第一。随着炼焦工业的发展和煤的气化、液化技术的发展，大型煤化工相继在山西、河南、内蒙古、四川、贵州、新疆、陕西、云南等地迅速发展起来，这些都为我国的基本有机化学工业乃至整个化学工业的发展奠定了基础。

#### 四、基本有机化学工业的生产特点

基本有机化学工业发展如此迅速，是由它的原料丰富以及生产特点所决定的。

(1) 原料资源丰富，生产路线多 自然界有着丰富的煤、石油及天然气资源，全世界已探测到的煤炭资源可供开采 2000 年以上，石油和天然气资源也相当可观。因此，以煤、石油、天然气作为化工原料，潜力很大。

生产路线多，即可以用不同的原料以不同的生产方法制取同一产品。如氯乙烯的生产可采用电石乙炔法，也可采用二氯乙烷法，还可采用乙烯为原料的氧氯化法。这些生产方法所

<sup>①</sup> 本书提到的“解放前（后）”均指“中华人民共和国成立前（后）”。

用原料、设备及操作条件各不相同。不同地区可根据资源情况、生产技术和设备条件，采用不同的生产技术路线，并尽可能地采用最新的工艺、最新的技术和最简化的工艺流程。

(2) 有联产品产生，综合利用率高 例如，用石油馏分裂解制取乙烯时，可同时得到联产品丙烯、丁二烯和芳烃等，并可以进行全面的综合利用。又如，天然气经过催化转化可制成合成气，或用部分氧化法制取乙炔时，可综合利用副产物氢气来生产合成氨等。

(3) 技术水平高，集中利用了近代科学技术成就

① 催化技术。生产过程中所进行的化学反应，通常都必须在催化剂存在条件下，于气相或液相中进行。催化剂性能的优劣，对产品的产量和质量影响很大，所以要求催化剂活性高、寿命长、选择性好，并且耐磨损。

② 高、低温技术和高、低压技术。许多化工操作都是在高温或低温、高压或低压下进行的，例如石油馏分裂解制取乙烯、丙烯时，操作温度为 1073~1123K，而裂解气分离则是在 173K 的低温下进行的；由合成气生产甲醇的高压法操作压力在 30MPa 左右，而由异丙苯制苯酚和丙酮则是在负压下进行操作。高温或深冷都会引起金属材料力学性能的变化。因此，工艺上要求提供优质的耐高温或耐低温的合金钢材。

③ 防腐技术。很多生产原料对普通钢材具有腐蚀性，如有机酸、无机酸、碱、盐的溶液，福尔马林及高压氢气等。为了防止化学腐蚀，要求采用合金钢或合成材料（如工程塑料）制造设备，或在普通钢材表面采取防腐措施，例如涂耐酸搪瓷、衬塑料、橡胶等。

④ 分离技术与自动控制技术。生产中由于化学反应复杂、速率快，除主产品外，还有不少副产物；而高分子合成对聚合级原料单体的产品质量（纯度）要求又十分严格，这就必须采用分离新技术，如萃取精馏、共沸精馏、超吸附等特殊分离技术，才能将沸点相接近的组分进行分离，达到产品质量规格要求。生产连续化程度高及生产工艺条件要求严格，靠手工操作很难实现正常生产，必须借助于现代仪表及自动化操作控制，才能使生产顺利进行。近年来，大量采用计算机模拟控制，显著提高了生产操作水平，保证了产品的质量。

(4) 处理物料危险性大，安全技术要求高 基本有机化工生产过程中所采用的原料和得到的产品、副产品，绝大多数易燃、易爆、有毒、有腐蚀性。尤其是一些气态原料和产品，能与空气或氧气形成爆炸性混合物，其燃烧和爆炸危险性更大。为了避免和减少事故发生，必须采取严格而科学的安全技术措施，确保生产安全顺利进行。同时消除公害、保护环境、防止污染，创造一个文明、安全的生产环境，对提高生产率也是十分重要的。

## 五、基本有机化学工业的发展方向

随着人类生产生活和经济社会的不断发展，也带来了市场竞争激烈、自然资源和能源减少、环境污染加剧等问题，基本有机化学工业同样也面临着这些问题的挑战。要坚持科学发展观，走可持续发展的道路，目前以及今后有机化工高新技术进步与努力创新发展的重点是以下几个方面。

### 1. 化学合成技术

为使化学合成选择性好、产率高、反应速率快、反应条件温和，需用物理和化学的方法和技术去设计、研制对人类健康、社会安全、生态环境无害的化学品和生产工艺，实现“零排放”。充分利用资源，从源头上阻止化学污染，确保化工清洁生产。

(1) 新合成方法 重点是电化学合成、光化学合成、声化学合成、等离子体化学合成、冲击波化学合成、微波电解质热效应合成、利用太阳能进行化学合成、手性合成、定向合

成、超临界状态化学合成等。

(2) 新催化技术 重点是合成氨催化技术、环保催化技术、酶催化技术、新催化材料的研制及应用技术，进行催化反应器放大、设计和制造研究等。

(3) 一锅合成法 传统的有机合成是一步一步地进行反应，步骤多，产率低，选择性差，且操作繁杂。一锅合成法可将多步反应或多次操作置于一个反应设备内进行，不再进行许多中间产物分离，因而具有高效、高选择性、条件温和等特点，是一种绿色化学合成技术。

## 2. 高新分离技术

采用高新分离技术可以使产品质量（纯度）提高，其质量提高体现在使用价值增加和经济效益提高上；分离越彻底，向环境排放物越少，副产物处理更方便。高新分离技术使产品收率提高，也提高了经济效益。有些分离技术（如膜分离）是在无相变情况下实现的，具有节能减排特性。新分离技术重点是超临界萃取技术、膜分离技术、精细精馏技术、新结晶技术、变压吸附分离技术等。

## 3. 精细加工技术

重点是超真空技术、表面处理和改性技术、复配技术、插层化学技术、纳米级产品生产及应用技术、超纯物质加工与纯化技术等。

## 4. 新型环保与能源技术

燃料电池是 21 世纪首选的洁净、高效发电技术，将进入家庭、办公楼、交通和大型电站等领域；在纳米材料基础上发展起来的光催化技术和在超临界流体技术基础上发展起来的超临界水氧化将是未来环保技术的发展方向。此外，还有储能技术、热泵技术、热管技术、催化燃烧技术、新型氧化技术、高纯预处理技术、高效生化处理技术、再生资源利用技术、洁净煤技术、固体废物回收技术等。

## 5. 多功能化工设备技术

一台新型化工设备可以实现不同功能，达到高选择、高转化率、节能和减少污染的目的。

## 6. 计算机化工应用技术

重点是计算机生产控制与优化技术、化工故障诊断技术、监控与安全系统技术、工程设计技术、分子设计技术、仿真技术等。

# 六、基本有机化工工艺的性质、任务、特点和学习方法

## 1. 基本有机化工工艺的性质

基本有机化工工艺是讲述基本有机化工产品生产过程的一门专业技术课程，是基础理论、基础知识在工业生产上的应用学科。基本有机化工工艺的学习内容主要是基本有机化工产品的生产原理、工艺条件、工艺流程和部分典型设备等。

基本有机化工工艺研究的最终目的是如何掌握并合理利用自然界无穷无尽的资源和错综复杂的化学变化，使之造福人类。目前，我国基本有机化学工业正处在蓬勃发展阶段，它的任务不仅是能够制造出所需要的生产资料和生活资料，而且还需要经常注意到生产技术的改进、劳动条件的改善、操作控制的自动化和生产管理的标准化等问题。只有这样，才能降低成本、提高产品的产量和质量，以保证最大限度地满足工业生产和人民生活的需要。

## 2. 基本有机化工工艺的任务

(1) 原料路线的选择 同一种产品可以从不同的原料出发而制取，例如酒精（乙醇）可

以从粮食发酵制取，也可以从乙烯水合制取。实际工业生产中，需要因地制宜地选择满足产品质量要求和生产工艺条件的最佳原料路线。

(2) 生产方法的评比 原料路线确定之后，产品的生产还有不同的生产方法之分，不同生产方法的技术经济指标、能源消耗、“三废”治理也会各不相同，必须进行综合分析与评价。

(3) 工艺条件的确定 一种生产方法确定之后，可根据其影响因素，如进料配比、反应温度、反应压力、反应时间、催化剂用量等，分析确定最佳的操作参数，以求达到最佳工艺条件。

(4) 工艺流程的组织 根据以上原料路线、生产方法及工艺条件，结合化工单元操作及过程设备的优化组合，制定出合理的工艺流程。

### 3. 基本有机化工工艺的特点

本课程是“化学工艺学概论”的后续课程，是共性原理的具体化，教材内容以原料路线作为编写体系，突出典型和重要产品的生产工艺特点和规律。

本课程以专业能力的培养为中心，重在培养学生应用所学知识分析、解决化工生产实际问题的综合能力，以及不断获取新知识的能力和创新能力。本课程注重体现应用性、实践性、综合性和先进性原则，突出专业知识和工程实践并重、生产技术与企业现状结合，学以致用。

### 4. 基本有机化工工艺学的学习方法

学习基本有机化工工艺学必须紧密联系生产实际，运用已掌握的科学技术和相关的专门技术理论及专业知识分析、解决生产实际问题。本课程强调工程技术观点、经济效益和安全意识，在系统教学的基础上，应配合观看生产工艺教学录像、化工仿真实训、现场参观、顶岗实际操作、开设专题讲座和课堂讨论等多种方式进行学习，以掌握基本有机化工生产规律、特点、典型产品的生产方法和操作技能。只有这样，才能收到良好的学习效果。

## 复习思考题

1. 何谓基本有机化学工业？它与有机化学工业的关系怎样？
2. 基本有机化学工业在国民经济中的地位如何？在实现我国社会主义现代化建设方面起着怎样的作用？试举例说明。
3. 试以原料路线的变迁来说明基本有机化学工业的发展过程。
4. 举例说明基本有机化工生产的特点。
5. 基本有机化工工艺学课程的学习内容有哪些？本课程与本专业主要专业基础课、专业课有何区别和联系？

# 第一章 基本有机化学工业的原料

## 【学习目标】

- 掌握基本有机化学工业原料的来源、化学加工方法及其产品系列。
- 了解原料加工的工艺原理、工艺条件、工艺流程。

基本有机化学工业的原料主要是自然界中的煤、石油、天然气和生物质资源等。此外还有一些无机化工产品作为原料或辅助材料，如硫酸、烧碱、氯气、氨、氧、氮、氢气等。

由于我国的煤、石油、天然气等自然资源的蕴藏量相对丰富，开采量也大，为基本有机化学工业的发展提供了丰富的原料资源，因此，人们把它们称为基本有机化学工业的三大原料资源。此外，一些农林副产品和农业废弃物等生物质资源以及含有大量生物质的城市垃圾的开发利用，对生产基本有机化学工业原料和产品也具有重要意义。

对这些自然资源进行不同的化学加工，可以得到乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔等不饱和烃和苯、甲苯、二甲苯等芳香烃以及合成气和某些烷烃。从这些有机原料出发可以生产许多重要的有机化工产品。

在 20 世纪初期，基本有机化学工业的主要原料是以煤为基础，利用煤焦油中所含的芳烃来制造染料、香料和药物等所需的原料和中间体。后来发展了由煤为原料的乙炔工业，用乙炔来生产乙醛、醋酸等化工原料及合成材料的单体。20 世纪 30 年代，开始用石油为原料来生产基本有机化工产品。由于石油和天然气资源丰富，可供大规模生产制取乙烯、丙烯等不饱和烃，成本低，效率高，以它们为原料加工制取的基本有机化工产品，比以煤（包括乙炔）为原料制取的基本有机化工产品的品种要多得多。所以在 20 世纪 50 年代以后，世界各国竞相发展以石油为原料的基本有机化学工业，一些重大的石油化工科学技术相继研究成功，从而迎来了新兴的“石油化学工业”时代。石油化学工业的迅速发展，促使基本有机化学工业的原料由煤转向石油，也使得有机化工产品无论在产品的品种还是生产规模方面都得到了前所未有的发展。

20 世纪 70 年代以后，由于受能源危机的影响，在世界范围内开展了开发新原料的研究工作，其中一碳化学新技术受到普遍重视。所谓一碳化学技术，就是以含有一个碳原子的化合物（主要是一氧化碳和甲醇）为原料，通过化学加工合成含有两个以上碳原子的基本有机化工产品的技术。这些一碳化合物除了可由天然气加工获得外，也可由煤来制取。因此，随着一碳化学技术的发展和石油供应的日趋紧张，使得煤在基本有机化学工业中的地位重新得到重视。

## 第一节 天然气的化工利用

### 一、天然气的组成及分类

天然气是埋藏在不同深度地层下的可燃性气体。它主要是由甲烷、乙烷、丙烷和丁烷组

成，并含有少量戊烷以上的重组分及二氧化碳、氮、硫化氢、氨等杂质。

天然气有干气和湿气、富气和贫气之分。干气又称贫气，通常含甲烷 80%~90% 以上，因较难液化，故称干性天然气。湿气也称富气，因含有较多的乙烷、丙烷、丁烷等 C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub> 烃类，经压缩、低温处理后较易液化，故称湿性天然气。

天然气有单独蕴藏的丰富资源，通常称为气田，由气田采出的天然气，主要成分是甲烷，有的气田所采天然气中甲烷含量可高达 99% 以上。湿天然气的产地常常和石油产地在一起，它们随石油一起开采出来，故通称为油田气，又称油田伴生气。油田气的成分也是以甲烷为主，并含有乙烷、丙烷和丁烷以及少量轻汽油，此外还有杂质硫化氢、二氧化碳和氢等。

我国天然气蕴藏量丰富，绝大多数为干气，其组成随产地而异。表 1-1 为天然气的代表性组成举例。

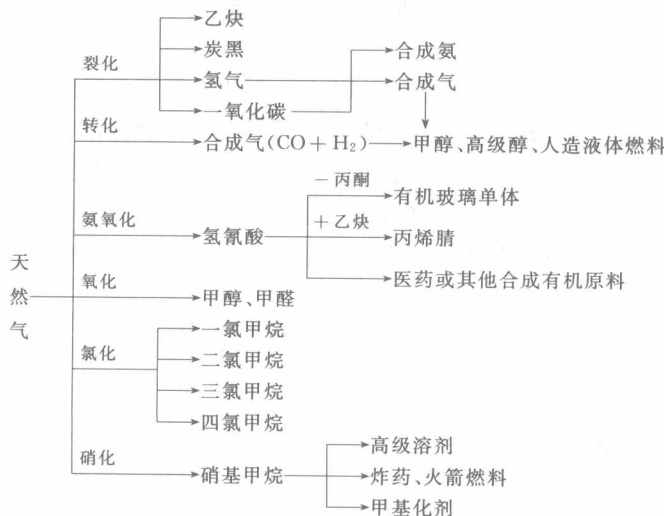
表 1-1 天然气的代表性组成举例

| 序号 | 组分含量/%          |                     |                 |                |                  | 热值<br>/(kJ/m <sup>3</sup> ) | 相对密度 |
|----|-----------------|---------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------------------|------|
|    | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> 以上烷烃 | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |                             |      |
| 1  | 96.5            | —                   | 1.4             | 2.1            | —                | 38738                       | 0.58 |
| 2  | 86.7            | 9.5                 | 1.7             | 2.1            | —                | 37683                       | 0.63 |
| 3  | 67.6            | 31.3                | —               | 1.1            | —                | 49063                       | 0.71 |
| 4  | 67.2            | —                   | 30.4            | 2.4            | —                | 64965                       | 0.85 |
| 5  | 53.6            | 39.7                | 2.5             | 1.3            | 2.9              | 58333                       | 0.91 |
| 6  | 51.3            | 10.4                | 0.1             | 38.2           | —                | 27885                       | 0.76 |

## 二、天然气的化工利用

天然气可作为燃料，也可作为化工原料。天然气的化工利用主要有三个途径：一是在镍催化剂作用下经高温水蒸气转化或经部分氧化制成合成气 (CO+H<sub>2</sub>)，然后进一步合成甲醇、高级醇、氨、尿素以及碳一化学产品；二是经部分氧化可生产乙炔，发展乙炔化学工业；三是直接用以生产各种有机化工产品，例如炭黑、氢氰酸、各种氯代甲烷、硝基甲烷等。湿天然气或油田气经脱硫、脱水预处理后，用压缩冷冻等方法可将其中 C<sub>2</sub> 以上烷烃分离出来，进一步加工利用。乙烷、丙烷和丁烷是裂解制乙烯和丙烯的重要气态烃原料。丙烷也可用于氧化制乙醛。丁烷可用于氧化制醋酸和顺丁烯二酸酐，或经脱氢制 1,3-丁二烯等化工产品。天然气的化工加工方向见表 1-2。

表 1-2 天然气的化工加工方向



## 第二节 煤的化工利用

煤是一种主要由碳、氢、氧和少量氮、硫、磷等元素的化合物所组成的固体可燃性矿物，是自然界蕴藏量很丰富的资源。到目前为止，世界上已探明的煤炭资源与石油相比要丰富得多。我国的煤炭资源比较丰富，因此，从长远观点看，大力发展煤的化工利用，为基本有机化学工业提供更多的原料和产品，具有十分重要的意义。

煤的结构很复杂，是以芳香核结构为主，具有烷基侧链和含氧、含氮、含硫基团的高分子化合物。因此通过煤的化工利用，可以得到很多从石油加工产品难以得到的基本有机化工原料和产品，如萘、蒽、菲、酚类、喹啉、吡啶、呋啶等。

煤的品种很多，有泥煤、褐煤、烟煤、无烟煤等。它们都是由无机物和有机物两部分组成的，无机物主要是水分和矿物质；有机物主要是由碳、氢、氧和少量氮、硫等元素组成的。各种煤所含碳、氢、氧元素的组成见表 1-3。

表 1-3 煤的主要元素组成 (质量分数)

| 煤的种类 | 元素分析  |     |       | 煤的种类 | 元素分析  |     |      |
|------|-------|-----|-------|------|-------|-----|------|
|      | C/%   | H/% | O/%   |      | C/%   | H/% | O/%  |
| 泥煤   | 60~70 | 5~6 | 23~35 | 烟煤   | 80~90 | 4~5 | 5~15 |
| 褐煤   | 70~80 | 5~6 | 15~25 | 无烟煤  | 90~98 | 1~3 | 1~3  |

煤的化学加工方法很多，主要有焦化、气化、液化和生产电石等，下面介绍基本有机化学工业中有关煤的几种化学加工方法。

### 一、煤的干馏

将煤隔绝空气加热，随着温度的升高，煤中有机物逐渐开始分解，其中挥发性物质呈气态逸出，残留下的不挥发性产物就是焦炭或半焦。这种加工方法叫做煤的干馏。

按照加热终点温度的不同，可将煤的干馏分为三种工艺：1173~1373K 为高温干馏；973~1173K 为中温干馏；773~973K 为低温干馏。煤的高温干馏（简称焦化），是将粉煤制成球状在炼焦炉内隔绝空气加热到 1273K 左右。煤发生焦化分解，生成气体产物和固体产物焦。

煤的高温干馏是在密闭的炼焦炉内进行的，直接产物为固体产物——焦炭和气体产物——出炉煤气。气体产物经洗涤、冷却等处理后分别得到煤焦油、氨、粗苯和焦炉煤气等。各产物的收率（对煤的质量）分别为：焦 70%~78%，煤焦油 3%~4.5%，氨 0.25%~0.35%，粗苯 0.8%~1.4%，焦炉煤气 15%~19%。焦炭可供钢铁冶炼和生产电石，而煤焦油、粗苯和焦炉煤气则是基本有机化工最有用的原料。

煤焦油的组成相当复杂，已验证的有 500 多种。将煤焦油进行精馏，可分成若干馏分，见表 1-4。

煤焦油中含有多种从石油加工中不能得到的有价值成分，但因分离困难，至今未能充分利用。

粗苯是由多种芳香族化合物组成的混合物，主要含有苯、甲苯、二甲苯、三甲苯和少量不饱和烃类及硫化物、酚类和吡啶等。粗苯中各组分的平均含量见表 1-5。将粗苯进行分离



精制，可得到苯、甲苯、二甲苯等基本有机化学工业的原料。

表 1-4 煤焦油精馏所得各馏分

| 馏分 | 沸点范围/K  | 质量分数/%  | 主要组分  | 可获得的产品   |
|----|---------|---------|---|----------|
| 轻油 | <453    | 0.4~0.8 | 苯族烃   | 苯、甲苯、二甲苯 |
| 酚油 | 453~483 | 1~2.5   | 酚和甲酚 20%~30%，萘 5%~20%，吡啶碱类 4%~6%              | 苯酚、甲酚、吡啶 |
| 萘油 | 483~503 | 10~13   | 萘 70%~80%，酚、甲酚、二甲酚 4%~6%，重吡啶碱类 3%~4%          | 萘、二甲酚、喹啉 |
| 洗油 | 503~573 | 4.5~6.5 | 甲酚、二甲酚及高沸点酚 3%~5%，重吡啶碱类 4%~5%，萘<15%，甲基萘、苊、苊苊等 | 萘、喹啉     |
| 蒽油 | 573~663 | 20~28   | 蒽 16%~20%，萘 2%~4%，高沸点酚 1%~3%，重吡啶碱类 2%~4%      | 粗蒽       |
| 沥青 | >663    | 54~56   |   |          |

表 1-5 粗苯的组成

| 组分<br>(芳烃) | 含量(质量<br>分数)/% | 组分<br>(不饱和烃)                      | 含量(质量<br>分数)/% | 组分<br>(硫化物) | 含量(质量<br>分数)/% | 组分<br>(其他) | 含量(质量<br>分数)/% |
|------------|----------------|-----------------------------------|----------------|-------------|----------------|------------|----------------|
| 苯          | 55~80          | 戊烯                                | 0.5~1.0        | 二硫化碳        | 0.3~1.5        | 吡啶         | 0.1~0.5        |
| 甲苯         | 12~22          | 环戊二烯                              | 0.5~1.0        | 噻吩          | 0.3~1.2        | 甲基吡啶       | 0.1~0.6        |
| 二甲苯        | 3~5            | C <sub>6</sub> ~C <sub>8</sub> 烯烃 | 约 0.6          | 甲基噻吩        |                |            |                |
| 乙苯         | 0.5~1.0        | 苯乙烯                               | 0.5~1.0        | 二甲基噻吩       | 0.1~0.2        | 萘          | 0.5~2.0        |
| 三甲苯        | 0.4~0.9        | 苊                                 | 1.5~2.5        | 硫化氢         |                |            |                |

焦炉煤气主要含有氢、甲烷、乙烯、一氧化碳、二氧化碳、氮等，是热值很高的气体燃料，从中也可获得基本有机化学工业所需的原料。将焦炉煤气进行分离，可以得到高纯度的氢气和甲烷、乙烯等。焦炉煤气的组成见表 1-6。

表 1-6 焦炉煤气的组成

| 组 分                                 | 含量(体积分数)/% | 组 分  | 含量(体积分数)/% |
|-------------------------------------|------------|------|------------|
| 氢                                   | 54~59      | 一氧化碳 | 5.5~7      |
| 甲烷                                  | 24~28      | 二氧化碳 | 1~3        |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> (乙烯等) | 2~3        | 氮    | 3~5        |

低温干馏固体产物为结构疏松的半焦，焦油收率较高，煤气收率较低。其焦油组成见表 1-7。

表 1-7 烟煤低温干馏煤焦油的组成

| 馏分  | 含量(质量分数)/% | 主要成分              |
|-----|------------|-------------------|
| 蜡油  | 5.2~6.1    | 正构烷烃              |
| 酸性油 | 17.4~38.0  | 含氧化合物(主要是酚类),含硫化物 |
| 碱性油 | 1.7~2.5    | 含氮化合物             |
| 中性油 | 40~60      | 各种烃类              |
| 沥青质 | 2.6~5.9    |                   |