

中等专业学校教材



基本有机化工工艺学

湖南化工学校 舒均杰 编



化学工业出版社

中等专业学校教材

基本有机化工工艺学

湖南化工学校

舒均杰 编

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

基本有机化工工艺学 / 舒均杰编. —北京: 化学工业出版社, 1998. 4

中等专业学校教材

ISBN 7-5025-2015-5

I. 基… II. 舒… III. 有机化工-生产工艺-专业学校-教材 IV. TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 28707 号

中等专业学校教材
基本有机化工工艺学
湖南化工学校
舒均杰 编
责任编辑: 何曙霓
责任校对: 陶燕华
封面设计: 宫 历

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 6 $\frac{1}{2}$ 字数 173 千字
1998 年 4 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 2 次印刷
ISBN 7-5025-2015-5/G·577
定 价: 10.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

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，北京化校潘茂椿、朱宝轩、天津化校梁凤凯、常州化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，并提供了技术资料。在此，特向在编辑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

一九九七年八月

目 录

绪论	1
一、基本有机化学工业与有机化学工业	1
二、基本有机化学工业在国民经济中的作用	2
三、基本有机化学工业的发展概况和生产特点	3
四、基本有机化工工艺学的学习内容和方法	7
复习思考题	7
第一章 碳一系列的主要产品	8
第一节 合成气生产甲醇	10
一、反应原理	11
二、工艺条件确定	17
三、工艺流程	20
第二节 甲醇催化氧化生产甲醛	23
一、银催化法生产甲醛	24
二、铁相催化法生产甲醛	28
复习思考题	33
第二章 碳二系列的主要产品	35
第一节 乙烯络合催化氧化生产乙醛	37
一、反应原理	37
二、工艺条件确定	43
三、一段法乙烯氧化生产乙醛的工艺流程	45
四、二段法乙烯氧化生产乙醛的工艺流程	48
第二节 乙醛氧化生产醋酸	49
一、反应原理	50
二、工艺条件确定	52
三、工艺流程	55
四、工业生产醋酸的其它方法	58
第三节 醋酸乙烯的生产	60

一、乙烯氧化法生产醋酸乙烯	61
二、乙炔法生产醋酸乙烯	68
第四节 乙烯环氧化生产环氧乙烷	76
一、反应原理	77
二、工艺条件确定	79
三、工艺流程	82
四、环氧乙烷生产的安全技术	84
第五节 环氧乙烷水合生产乙二醇	87
一、反应原理	88
二、工艺条件确定	89
三、工艺流程	91
复习思考题	92
第三章 碳三系列的主要产品	94
第一节 丙烯氨氧化生产丙烯腈	95
一、反应原理	96
二、工艺条件确定	98
三、工艺流程	103
四、物料衡算	108
第二节 丙烯氧化生产丙烯酸	113
一、反应原理	115
二、工艺条件确定	117
三、工艺流程	118
第三节 丙烯羰基合成丁辛醇	119
一、反应原理	120
二、羰基合成过程的工艺条件确定	123
三、加氢反应的工艺条件	126
四、工艺流程	127
复习思考题	129
第四章 碳四系列的主要产品	130
第一节 丁二烯的生产	130
一、丁烯氧化脱氢生产丁二烯	132
二、碳四馏分抽提丁二烯	148
第二节 顺丁烯二酸酐的生产	155

一、苯氧化法生产顺丁烯二酸酐	156
二、丁烷氧化法生产顺丁烯二酸酐	158
复习思考题	164
第五章 芳烃系列的主要产品	165
第一节 苯烷基化生产乙苯	167
一、反应原理	167
二、工艺条件确定	170
三、工艺流程	171
四、粗乙苯精制方案	173
五、物料衡算	174
第二节 甲苯歧化生产二甲苯	180
一、反应原理	180
二、工艺条件确定	182
三、工艺流程	184
第三节 邻苯二甲酸酐的生产	185
一、萘氧化法生产邻苯二甲酸酐	185
二、邻二甲苯氧化生产邻苯二甲酸酐	188
复习思考题	192
参考文献	193

绪 论

一、基本有机化学工业与有机化学工业

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，也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。按产品的性能及其在有机化学工业和国民经济中所起的作用，大体可分为以下部门或分支。

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特用途，如作溶剂、萃取剂、抗冻剂等；但更大量的主要是用作有机化工原料，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

由基本有机化工产品经深度加工，合成药物、染料、香料、农药、专用助剂、添加剂等产品的工业称为精细有机化学工业。精细有机化工产品的结构复杂、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比较高。

3. 高分子化学工业

由基本有机化工产品经进一步化学加工，生产分子量很大的有机聚合物的工业称为高分子化学工业。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基和主干，高分子化工、精细有机化工等各类有机化工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密切关系。从直接使用来说，像溶剂、萃取剂、冷冻剂、抗冻剂、增塑剂等都是广泛地应用于化学工业及其它工业部门的有机产品。但它更重要的应用是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；又如为轻纺工业提供多品种、大数量的合成原料和单体，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、橡胶制品及功能性复合材料，约占总发射重量的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一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和生产特点

1. 基本有机化学工业的发展概况

远在几千年前，人们就已经懂得用农、林产品加工制取某些食品，如用粮食、薯类发酵酿酒（当今所说的基本有机化工产品）就是例子。到了近代，大量农产品的消耗满足不了工业的需求，从而限制了其发展。直到本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、醋酸乙烯以及塑料、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；当时的基本有机化工产品差不多都是由电石乙炔制取的，因此又将其称之为乙炔化学工业。

当煤化工蓬勃发展之后，以天然气、石油为原料制取基本有机化工产品的工业也开始出现。1920年，美国就开始采用以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广阔的技术路线。由于石油、天然气生产烯烃、炔烃、芳香烃的生产方法远比电石乙炔法简捷，且成本低。因此到50年代初，以石油、天然气为原料的化学工业——石油化学工业，已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。

而合成树脂、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30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、检测技术以及大型化生产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的提高。

乙烯是基本有机化学工业最重要的产品。它的发展带动着其它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360万吨，1970年上升到1900万吨，1988年达到5450万吨，1995年又上升到7930万吨。乙烯生产的迅速发展，使其它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、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广阔的道路，并将推动其继续向前发展。

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，解放前我国有机化学工业基础十分薄弱，丰富的天然资源未被利用。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。

我国石油化学工业全面起步虽然较晚，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。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，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30万吨/年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较雄厚的基础。到1996年底，我国石油加工能力已达2.2亿吨/年，乙烯产量突破300万吨/年，均居世界前列。一批乙烯装置正在建设之中，预计“九五”期间我国乙烯产量将有一个飞跃的发展，总生产能力将突破500万吨/年，跨入世界乙烯生产大国行列。

在石油化工发展的同时，煤炭工业及煤化工也发展很快。目前我国煤的产量已达到13.8亿吨/年，跃居世界第一。随着炼焦工业的发展和煤气化、液化技术的成熟，煤化工相继在吉林、锦州、太原、南京等地迅速发展起来，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。

2. 基本有机化学工业生产的特点

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。这些生产方法所用原料、设备以及操作条件各不相同。不同地区可根据资源情况、生产技术水平和设备条件，采用不同的生产技术路线，并尽可能地采用最新的工艺、最新的技术和最简便的工艺流程。

(2) 有联产品产生，综合剪用率高

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，通常都必须在有催化剂存在的条件下，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乙烯、丙烯时，操作温度在1073~1123K左右，而裂解气分离则是在173K的低温下进行；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机械性能的变化。因此，工艺上要求提供优质的耐高温和耐低温的合金钢材。

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、衬塑料或橡胶等。

④分离技术与自动控制技术 生产中由于化学反应复杂、速度快，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。

四、基本有机化工工艺学的学习内容和方法

基本有机化工工艺学是讲述基本有机化工产品生产过程的一门专业技术课程，也是基础理论、基础知识在工业生产上的应用学科。其学习的内容主要是基本有机化工产品的生产原理、生产方法、工艺过程和主要设备等。

基本有机化工工艺学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现代化等问题。只有这样，才能降低成本，提高产品的产量和质量，保证最大限度地满足工业生产和人民生活的需要。

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生产工艺特点和规律。

学习基本有机化工工艺学必须紧密地联系生产实际，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，配合现场参观、参加实际操作、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 碳一系列的主要产品

碳一是指分子中仅含有一个碳原子的化合物，如一氧化碳、二氧化碳、甲烷、甲醇、甲醛、甲酸等。

碳一是含碳化合物中碳含量最少的物质，它们的共同特点是有毒、易燃、易爆（ CO_2 除外），在一定条件下均能发生化学反应，生成一系列的化工产品。因此碳一化合物是化工生产的重要原料。图 1-1、图 1-2、图 1-3 分别表示了以合成气、二氧化碳以及甲烷为原料生产化工产品的加工方向。

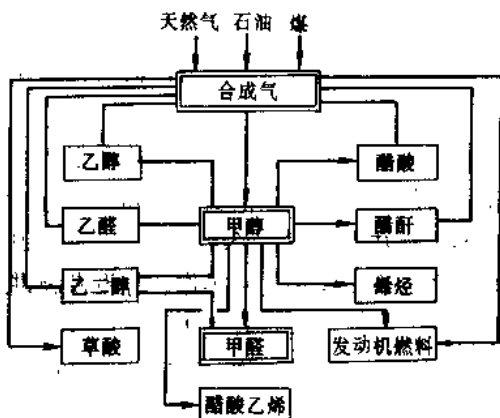


图 1-1 以合成气为原料的化学加工方向

在碳一化合物中，合成气（一氧化碳和氢的混合物）反应活性好，是优质原料。它的主要用途是转化为液态燃料和生产工业有机化学品，如甲醇、甲醛、醋酸等。除此之外，它还可以用来合成精细有机化学品，以更先进的技术取代传统的加工方法，从而扩大产品的生产途径，降低原材料及能量消耗，提高产品的经济效益。例如，它可以利用其它方法无法使用的有机废料来生产，可单独地或与煤联合作为生产化学品的初始原料。因此，合成气作为制备有机化学品和精细有机化学

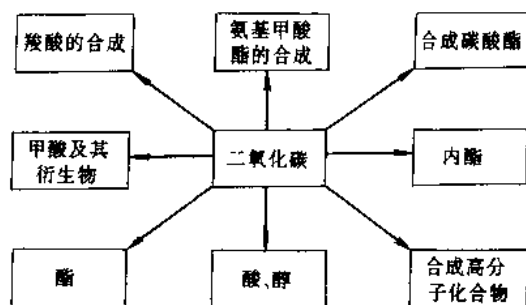


图 1-2 以二氧化碳为原料的化工加工方向

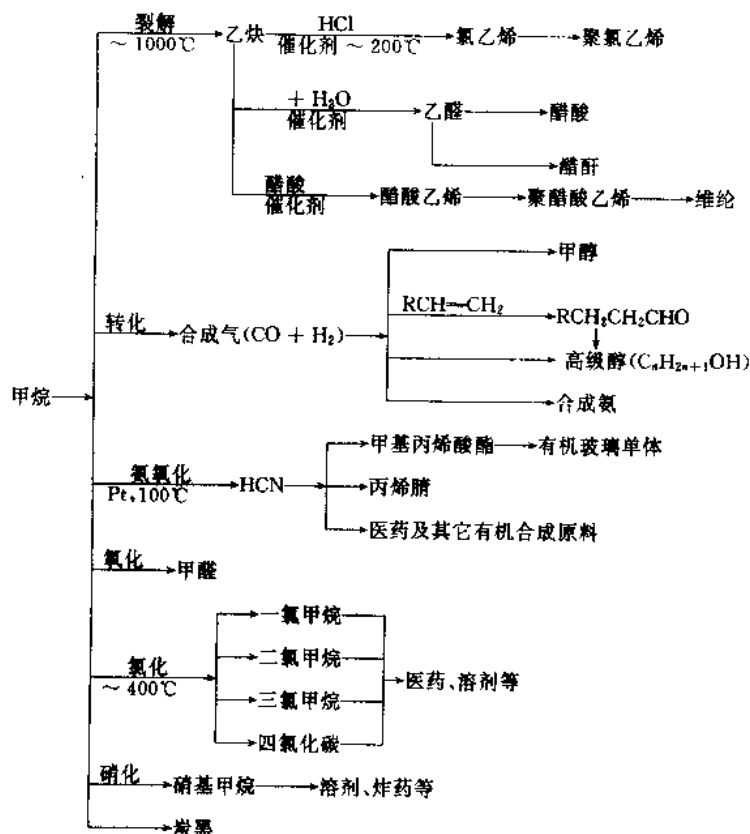


图 1-3 以甲烷为原料的化工加工方向