

高等学校教学用书

---

# 基本有机合成工艺学

上册

[苏] B. O. 烈赫斯费尔特 著

化学工业出版社

---

本書是由苏联专家B. O. 烈兹斯费尔特在天津大学講学期間所編著的講義翻譯而成的。

全書共十一章。分上下兩册出版。上册內容包括：生产基本有机合成产品的原料、烃类的生产、炔类卤素衍生物的生产、一元醇及其衍生物的生产等四章。下册內容包括：羧氧化物的生产、多元醇的生产、醛及羧的生产、有机酸及其衍生物的生产、醚的生产、酯的生产、含氮及含硫的脂溶性有机化合物的生产等七章。

本書是基本有机合成专业的教学用書，同时也可以做为工程技术界及設計人員的良好参考材料。

本書由天津大学化工系基本有机合成教研室陈洪鈺、徐荣达譯校。

B. O. Рейхсфельд.

Технология основного органического синтеза.  
Курс лекций, прочитанных в Тяньцзиньском  
Политехническом Институте в 1957 году

高等学校教学用書

基本有机合成工學

上册

天津大学化工系基本有机合成教研室 譯

化学工业出版社 (北京安定門外和平北路) 出版

北京市書刊出版业营业許可證出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

開本：787×1092· $\frac{1}{16}$

印張：10  $\frac{5}{16}$  插頁：2

字數：259千字

定價：(10) 1.30元

1959年4月第1版

1960年4月第1次印刷

印數：1-8000

書號：15063·0227

1956年夏天，在我們基本有机合成专业刚筹备建立的时候，苏联的党和政府就派了他們的优秀专家 B.O. 烈赫斯費尔特同志来帮助和指导我們建立这一新的专业。在他两年的辛勤工作中，除了为我們完成其他一系列的工作外，并为我們連續講授了三門专业課，基本有机合成工艺学就是其中的一門。由于国内各方面对这一教材的需要，征得 B.O. 烈赫斯費尔特同志的同意，予以公开出版。现在 B.O. 烈赫斯費尔特同志虽已回国，但苏联党和人民對我們的无私帮助和真挚的友誼，將使我們永銘不忘。

天津大学基本有机合成教研室

1958年7月

# 目 录

序 言.....	4
概 论.....	5
<b>第一章 生产基本有机合成产品的原料</b> .....	<b>7</b>
I. 石油及其加工.....	7
II. 天然气及其加工.....	11
III. 煤及其加工.....	11
IV. 烃类气体的精制与分离.....	14
1. 气体的精制与干燥.....	14
2. 烃类气体混合物的分离.....	19
精馏法.....	20
吸收法.....	22
吸附法.....	24
各种气体分离方法的比较.....	27
<b>第二章 烃类的生产</b> .....	<b>29</b>
I. 饱和烃的生产.....	29
1. 甲烷的生产.....	29
2. 异辛烷的生产.....	31
II. 烯烃的生产.....	32
1. 乙烯的生产.....	33
乙烷和丙烷的热解.....	33
乙醇的脱水.....	35
乙炔加氢.....	35
2. 丙烯及正丁烯的生产.....	36
3. 异丁烯的生产.....	37
从 C <sub>4</sub> 馏份中提取异丁烯.....	38
制取异丁烯的合成方法.....	40
4. 高级烯烃的生产.....	41
III. 二烯烃类的生产.....	42
1. 丁二烯的生产.....	42
由乙醇生产丁二烯.....	43
由乙炔生产丁二烯.....	49
奥斯特洛姆西斯法.....	50
列澄法.....	52
乙烯基乙炔加氢.....	54
由正丁烷和正丁烯生产丁二烯.....	54
正丁烷的脱氢.....	54
正丁烯的脱氢.....	56
正丁烷直接脱氢变丁二烯.....	58
C <sub>4</sub> 烃类混合物的分离.....	59
生产丁二烯的其他方法.....	63
2. 异戊二烯的生产.....	64
萜烯的裂化.....	65
法伏尔斯基法.....	65
异丁烯与甲醛缩合.....	66
异戊烷和异戊烯的脱氢.....	67
3. 其他二烯烃的生产.....	67
IV. 炔烃的生产.....	68
1. 乙炔的生产.....	68
由碳化钙生产乙炔.....	70
甲烷高温分解制乙炔.....	73
电弧法.....	73
再生法.....	74
甲烷不完全燃烧法.....	75
裂化高级烃类以生产乙炔.....	76
各种生产乙炔方法的比较.....	77
乙炔的精制与分离.....	78
2. 乙烯基乙炔的生产.....	80
V. 脂肪-芳香烃的生产.....	82
1. 乙苯的生产.....	82
2. 异丙基苯的生产.....	85
3. 苯乙烯的生产.....	87
4. $\alpha$ -甲基苯乙烯的生产.....	90
5. 十二烷基苯的生产.....	91
IV. 用一氧化碳和氢合成烃类混合物.....	92
<b>第三章 烃类卤素衍生物的生产</b> .....	<b>97</b>
I. 烃类氟衍生物的生产.....	97
1. 氟氯甲烷的生产.....	100
2. 氟代丁二烯的生产.....	102
3. 四氟乙烯的生产.....	103
II. 烃类氯衍生物的生产.....	103
1. 饱和氯衍生物的生产.....	104
1) 甲烷的氯衍生物的生产.....	104
氯甲烷的生产.....	107
二氯甲烷的生产.....	108
三氯甲烷的生产.....	109
四氯化碳的生产.....	111
2) 乙烷的氯衍生物的生产.....	114
氯乙烷的生产.....	115
二氯乙烷的生产.....	118
四氯乙烷的生产.....	120
3) 高级烷烃的氯衍生物的生产.....	121
2. 不饱和的氯衍生物的生产.....	122
1) 氯乙烯的生产.....	122
2) 氯丙烯的生产.....	126
3) 氯丁二烯的生产.....	129
<b>第四章 一元醇及其衍生物的生产</b> .....	<b>131</b>
I. 甲醇的生产.....	131
1. 由一氧化碳及氢合成甲醇.....	132
2. 甲烷氧化合成甲醇.....	134
3. 合成甲醇的其他方法.....	136

Ⅲ. 乙醇的生产.....	136	1. 异丙醇的生产.....	149
1. 乙烯硫酸水合生产乙醇.....	138	2. 丁醇的生产.....	151
2. 乙烯直接水合生产乙醇.....	142	3. 戊醇的生产.....	153
3. 乙醛加氢生产乙醇.....	146	Ⅳ. 以CO和H <sub>2</sub> 为基础生产高级醇.....	155
4. 乙烷氧化生产乙醇.....	147	1. 由CO和H <sub>2</sub> 的混合物生产高级醇类.....	155
5. 合成乙醇的其他方法.....	148	2. 用羰基合成法生产高级醇.....	156
Ⅳ. 个别高级醇的生产.....	149	Ⅴ. 氯代醇的生产.....	159

## 序 言

中华人民共和国的基本有机合成工业正在迅速发展。这一工业部门需要大量有优良修养的专家干部也是很明显的。

因缺少基本有机合成工艺学的教材，培养干部有所困难。不久以前出版的N.N. 尤克尔逊为中等技术学校所编写的教材只是部分地弥补了这个缺欠。因此，希望我在一九五七年于天津大学讲授的基本有机合成工艺学的讲义，能够对学此专业的大学生和工厂工作人员有所补益。

由于作为基本有机合成工业对象的各种化合物是多种多样的，因此，在一门课程中将所有的材料全部包括进去几乎是不可能的。所以，在讲授中只是相当详细地讲述了脂肪族有机化合物中最重要的烃类、含卤素和含氧有机化合物(醇、醛和酮、酸、氧化物、醚和酯)的代表物的工艺问题。根据作者的意见，含有其它元素(氮、硫、硅、磷、硼、钛等)脂肪族有机化合物应该另在专门的课程中讲授。因此，本讲义中(第十一章)只是简略地概述了最重要的含氮化合物，并介绍了文献，以便使读者能够独立地研究这些化合物的工艺问题。

当然，在一定程度上本讲义还不够全面，这是它的很大缺点。无疑地，也还存在有一些其它大的或小的严重缺点。虽然如此，如果作者的这一工作，尽管在很小的程度上能对伟大的中国人民在完成巨大的事业中——在自己伟大的国家内建立社会主义，有所益处的话，作者将会感到非常满意。

B.O. 烈赫斯费尔特

1958.6.22



## 緒 論

在每一个工业发达的国家里，基本有机合成工业在国民經济中都占有重要的地位。这是因为基本有机合成工业所生产的产品（烴类、醇类、卤素衍生物、羰基化合物、酸类、含氮及含硫的脂肪族有机化合物），对国民經济的許多部門，其中包括有机化学工业的許多部門，有着重要的意义。

基本有机合成工业生产制取油漆和顏料所必需的溶剂和增塑剂，它們的消費量是非常大的，尤其是在机器制造业（特别是汽車制造业）以及建筑业中。从植物和动物产品中提取脂肪的萃取工业也使用大量的溶剂。近年来萃取的方法也推广到稀有元素及放射性无素的制造工艺中应用。

在发展汽車运输业上，基本有机合成工业所生产的发动机燃料的抗震剂和冷却散热器中的不冻液（抗冻剂）具有很重要的意义。

冷冻技术越来越多地使用烴类的氟衍生物（弗里汪），这种东西比现在作冷冻剂所用的氨有許多优越处。

在食品工业、紡織工业和制药工业中，基本有机合成工业的产品也起着极重要的作用。

基本有机合成工业的产品除具有独立用途外，还更大量地作为原料应用于化学工业中。首先应该指出的是各种单体的生产，将这些单体加以聚合或縮聚，可得到高分子化合物：合成橡胶、塑料、成膜物质、合成纖維。其次，基本有机合成工业的产品也用于生产农药、染料、医药。最后，对軍用化学——炸药和毒物的生产，这些产品也具有非常重要的意义。因此，沒有充分发展的基本有机合成工业就不可能有全面发展的重工业，尤其是机器制造业和运输业，也不可能有全面发展的日用品工业和食品工业。因而也就不能在經济完全独立的条件下保証工业实力的必要增长和人民福利的应有提高。

正因为如此，与其他工业部門（其中包括整个化学工业）相比较，在社会主义国家中基本有机合成工业的发展速度是最快的。从苏联的例子中可以很明显地看出这个問題。自1950年到1955年，苏联全部工业的产量增长为85%，重工业产量增加为91%，化学工业产量增加了100%以上，而基本有机合成工业的产量則增长了247%。

在第六个五年計划（1956—1960）期間，规定基本有机合成工业的产品产量要繼續增长，而且某些产品要增长700—900%。

在中华人民共和国，发展基本有机合成工业更具有特殊的意义，因为目前在中国几乎没有这个工业部門。中国共产党第八次代表大会很重視这个問題，在关于发展国民經济的第二个五年計划（1958—1962）的建議中專門指出：“五年內，应努力加强工业中的薄弱环节，开辟新的領域，例如各种重型设备、专用机床和仪表的制造，……稀有金属的开采和提炼，有机合成化学工业的建立等。”（中国共产党第八次全国代表大会关于发展国民經济的第二个五年計划〔1958—1962〕的建議，人民出版社，1956年，第9頁）。

中国共产党和中华人民共和国政府采取了积极措施来完成这项決議。建立了好几个从事基本有机合成专题研究的試驗室。有某些中間厂和工厂已經建成并已投入生产。国内各地的車間、工厂和联合企业的設計工作正在进行。对合成橡胶工业的发展也非常重視；我們都知道，这个工业与基本有机合成工业密切相連，甚至是交錯在一起的。

发展基本有机合成工业，需要培养大量具有高度技术水平，能够領导技术复杂的化工生

产的工程师。因此，对基本有机合成工业工程师的要求也特别高。他们必须掌握生产过程的理论基础，了解各个工艺过程的组织和进行的原则，通晓现代化学生产中所使用的各种设备的结构并且能够进行计算。在培养符合上述要求的专家的过程中，学好基本有机合成工艺学这门课程是一个重要关键。

这门课程的主要内容是在“基本有机合成生产的理论基础”中所讲的理论知识的基础上研究工艺过程，讲述具体的工艺问题(生产的工艺流程和过程的条件)和介绍基本有机合成工业重要产品的性质及用途。此外，生产有关产品所用原料的制取问题，在本门课程中也占有重要地位。通常，基本有机合成工业企业从外面得到的原料是不能直接用于生产的，因此每个企业必须能独立地对从外面所得原料进行某些加工。制取原料的有关车间是每一个基本有机合成工厂的重要环节。

正象以后将要提到的，构成基本有机合成工业的脂肪族有机化合物的生产，其原料来源是多种多样的。同时，一种产品可以用各种不同的原料来制取。例如，丙酮可以由乙炔制得，而乙炔是通过碳化钙由煤制得或者是由烃类的裂化而制得的。丙酮也可以由石油加工气体制得：丙烷的氧化和通过异丙基苯及其过氧化物由丙烯制得，也可以由木材化学工业的醋酸或其盐类制得。

因此，根据“原料原则”来讲授这门课程，即以这种或那种原料为基础来探讨各种可能的合成是不合理的。很明显，这样就不可避免地要重复与这种或那种物质生产有关的一般性问题(例如，关于性质、应用，经济部分以及一系列的工艺因素，尤其是反应混合物的分离和产品提纯的方法)。

此外，这样的讲授次序不可能提出关于各个物质生产现状的完整概念。

应该承认，在课程的最初部分探讨与制取基本有机合成产品所用原料有关的一般性问题，而后再根据有机化合物的类别，即根据化合物中所含的官能团来讲述单一物质的生产方法及各种条件，这样做是最恰当的。按照这样的讲授方法不仅可以消除因“原料原则”而引起的上述缺点，而且还可以与“理论基础”这门课程联系起来，因为那门课程是根据“官能团原则”进行讲授的，并且它也不可能按另外一种方式进行讲授。

根据上述原因，“基本有机合成工艺学”这门课程应由下列章节组成：

1. 生产基本有机合成产品的原料；
2. 烃类的生产(饱和烃、烯烃、炔烃、二烯烃和脂肪-芳香烃)；
3. 烃类卤素衍生物的生产；
4. 一元醇及其衍生物的生产；
5. 烯烃氧化物的生产；
6. 多元醇的生产；
7. 羰基化合物的生产；
8. 有机酸及其衍生物的生产；
9. 醚和酯的生产；
10. 含氮和含硫的脂肪族有机化合物的生产。

应该提到，现代有机化学工业除了基本有机合成外，还有一系列的工业部门：合成橡胶、塑料、合成纤维、成膜物质、有毒药物、有机染料及中间体、医药、炸药等。

在本课程中，涉及到这些工业的只是基本有机合成工业为它们生产的原料部分，或者是虽在上述工业部门进行生产，但却具有基本有机合成产品特征的那些产品。



## 第一章 生产基本有机合成产品的原料

可用各种天然物质(它必定要含有碳)来做为生产基本有机合成产品的原料。属于这类物质的有石油、煤、天然气和动物及植物性质的物质(木材、粮食、脂肪)。

此外,在许多生产中还使用各种无机物做为原料,如卤素、酸、碱、氮、氧、氢等。这些物质都以成品的形式运入基本有机合成工厂,或者是在专业范围与主要生产没有任何关系的专门车间内生产的。因此,上述无机物的工艺问题在以后不加以探讨。

至于含碳的原料,我们则必须加以详细的叙述。首先应强调指出,以非食用原料代替食用原料(如粮食、马铃薯、脂肪)是发展基本有机合成工业的主要趋向。到目前为止,尚有大量的食用产品消耗于工业目的,这种情况应该认为是很不正常的,应该将食用产品用于直接目的,这样可有助于改善人民的物质福利。在苏联基本有机合成工业和相近的工业部门中以非食用原料代替食用原料可以节省数百万吨的粮食和数十万吨脂肪,提出这一点也就足以说明问题了。这项任务是苏联第六个五年计划中重要任务之一。正在发展着的中华人民共和国的基本有机合成工业主要也要以非食用原料做为基础。这样,我们必须集中注意讲授非食用原料:石油,煤和天然气。

木材也是原料的来源,但是木材的加工方法非常特殊并且是水解醇工业和木材化学工业的对象。因此我们可以只提一下木材能做为有机物生产的原料就行了。

在探讨各种主要原料之前,首先应该说明其中哪种原料是最重要的,许多人认为石油是最重要的一种原料,因为在石油中除了碳而外已含有构成烃类的氢。一般来讲,这是对的。但是,如果石油资源在这个国家中很有限,那么煤和天然气便是主要原料,可见这几种原料都应同等地加以仔细探讨。

### 1. 石油及其加工

石油是大量不同的烷烃、环烷烃和芳香烃的混合物,并含有少量氧、硫和氮的化合物。各种不同产区的石油在组成上有很大的区别,并以这种或那种烃类占多数为其特点。因此,提出了各种不同的石油分类方案。最简单的分类方案是格罗茨内石油科学研究所的方案,根据这个方案石油有六种类型:

烷烃石油;

烷烃-环烷烃-芳烃石油;

烷烃-环烷烃石油;

环烷烃-芳烃石油;

环烷烃石油;

芳烃石油。

属于这类或那类石油,由相应烃类的主要含量来决定。

石油不经过预处理,即便作为燃料也是不合理的,并且在某些情况下是完全不可能的,更不要说作为合成的原料来用了。现在,石油必须经过处理才能够制得内燃机所用的合适燃料,尤其是用于汽车及航空发动机。

最简单的也是最陈旧的石油加工方法是将石油蒸馏为单独的馏份,这种方法或者叫做“直接蒸馏”。

此时,收集馏份的沸点范围如下:

汽油馏份 200°左右;

煤油馏份 175~275°;

柴 油 200~400°; 潤滑油 300° 以上(真空蒸餾或用过热 蒸汽蒸餾);  
蒸餾后的残渣。

通常,在蒸餾前石油要經過所謂穩定化处理,即在 3~5 大气压下,从石油中将輕的烴类(含六个碳以下的)蒸出。在此情况下所得到的輕餾份在分离成单一的碳氢化合物后,可做为各种合成的上等原料。

直接蒸餾时汽油的产率一般不超过 25%。

但是,在廿世紀的今天,由于机器运输业的蓬勃发展,需要大量的液体燃料,甚至在石油产量不断增加的情况下,只用直接蒸餾法来制取汽油是不能滿足对燃料的需求的。因此,科学家和工程师們就想办法来提高石油中汽油的产率。舒霍夫在这方面最先提出在高温下进行石油餾份蒸餾的建議——石油的热裂。后来裂化的原理得到广泛的应用,而目前所采用的各种裂化方式,其区别主要是在于温度和压力条件的不同。

基本的裂化方法有:

(1) 液相裂化:液相裂化时,原料的分解是在 400~500°C, 10~60 大气压(与原料性质有关)下进行的,这样就阻止产品在裂化温度下蒸发。

由于在这个过程在压力下进行,故生成較少量的气体产品(4~10%),汽油产率达 55%。

(2) 气相裂化:气相裂化是在常压下温度为 550~600° 时进行的。在这种条件下,不仅发生碳鏈的断裂,而且也发生异构化,以及由于脱氢的結果生成大量的不飽和化合物,同时并有芳香族化合物合成。

由于这样一个原因,所得到的汽油质量是比較高的,爆震傾向比較小,辛烷值較高。

气相裂化所得汽油产率达 50%, 气体产品的产率也比液相过程高得多——20~25%。

(3) 热解:热解与气相裂化的区别仅在于前者是更高的温度下(700~800°)进行,但是这样会对过程的结果有很大的影响。在这种条件下,气体产品的产率达 50%, 因此最初采用这个过程是为了制取照明气体。热裂的液体产品含有大量的芳香族化合物。因此现在进行热解的目的也正是由石油的烴类来合成这些化合物,这个过程常常称为芳构化。另外也有一些别的石油高温分解的方法,如氧化裂化。进行这个过程时,所需的热量是靠氧化(燃烧)一部分原料而获得的。

热裂得到的汽油产率比較高,但是不能保証很高的质量。现代化的运输业需要辛烷值接近 100% 的汽油,解决这个问题需要在石油加工工艺中运用新的过程,首先是采用在催化剂存在下的裂化。

大家都知道,在有催化剂存在下进行裂化,其結果与热裂有本质上的区别。这是因为催化剂有特殊的作用,它主要能加速分子中間的 C—C 键断裂,促进烴类的异构化和从生反应(烯烴的加氢,聚合等)的进行。結果,汽油的产率显著提高,达到 80~85%, 由于含有大量的枝鏈烴类,辛烷值也增加到 80, 所得气体产品的数量也比較少(5~9%), 主要是 C<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub> 的烴类。氢、甲烷、乙烷和乙烯的产率不大。

催化裂化是在常压下温度为 450~500° 时将被裂化的原料蒸汽通过催化剂层而进行的。以含水硅酸鋁 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 做催化剂。

催化裂化的特点是积聚在催化剂表面的含碳物——焦炭生成得多,从而引起催化剂的脫活,因此必須定期使催化剂再生,即将热空气通入催化剂中,烧掉焦炭,催化剂的活性就可以恢复。到目前为止,我們还没有讲述石油加工的工艺問題,因为在普通化学工艺学这门課程中所获得的知識完全够用,但是談到催化裂化过程时必须讲述一下这个过程在工艺方面的

某些原則性問題。因为这类首先在石油加工工业中开始应用的設備，在各种催化的过程中，其中在包括在基本有机合成工业，已广泛应用。

根据催化剂在反应器中的状态，现代催化裂化設備可分为三种类型，即：固定床設備，粒状催化剂的流动床設備和粉状催化剂的流动床設備。

固定床設備的原則性流程如图 1 所示。

这套設備最少是由三个相同的充滿催化剂的反应器(1)所組成。在每个反应器中先后进行反应过程，蒸汽吹入(除掉反应产品)和用吹入空气使催化剂再生。因此过程是間歇的。但是，因为这套設備由三个反应器所組成，故可如下組織操作：在某一時間內，其中有一个反应器在进行裂化(或一般的說是反应)，另外一个在吹入蒸汽，而第三个則在进行催化剂的再生。这套設備就整个来说是連續的。固定床反应器的預热可用通过反应空間的載热体或靠再生过程中焦炭燃烧所放出的热来实现。上述过程有很多缺点，首先是設備的有效利用率非常低，三个設備只有一个能出产品；其次，設備的管理也非常复杂，因为須要經常改变气流；第三，保持过程所需温度条件非常困难，因为反应和再生是在不同的温度条件下进行的，也还有一些其他的缺点，上述困难在頗大程度上可用粒状催化剂的流动床設備加以消除。这种設備的示意图如图 2 所示。

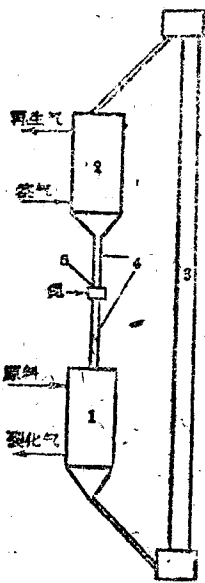


图 2 粒状催化剂的流动床設備簡图

- 1—反应器；2—再生器；  
3—升降器；4—溢流管；  
5—氮气封閉装置

“这套設備是由一个反应器(1)和一个专门設備——再生器(2)所組成，在反应器中不断地发生裂化，在再生器中則連續地进行催化剂的再生。球形(或其他粒状)催化剂在再生过程中靠焦炭的燃烧热得到加热，它連續地从再生器(2)中沿着溢流管(4)〔在再生器和反应器之間有一个氮气封閉装置(5)〕而进入反应器(1)中。在不大的压力下不断地向氮气封閉装置中通入氮气，这样就可以防止反应气冲入到再生器中和再生气冲入到反应器中。从反应器(1)的上部通入原料蒸汽，通过加热了的催化剂层，原料蒸汽发生裂化。裂化产品由下部引出。在裂化过程中催化剂的温度下降，催化剂的表面被焦炭层所复盖。在这样的情况下，催化剂不断地由反应器中流到机械升降机或风动升降机(3)的收集器中。而后升降机将催化剂送到再生器(2)中进行再生。这样催化剂不断地在反应器和再生器系統中循环。調节循环速度和再生所用空气的温度可以保证反应器中的必要温度，此外，由于催化剂在反应器中的時間不太长，因此温度变化不会很大，催化剂活性也不会失去很多。

粒状催化剂的流动床設備非常紧凑并且生产能力也很高；也許，它最大的缺点就是催化剂在流动过程中的磨損，因此，也就需要不断地加入新催化剂。

用粉状催化剂流动床的过程更比較有效。在这种情况下，所用的催化剂是非常細的，用原料的蒸汽或空气将这种催化剂由再生器中送到反应器中。在一定的流体力学的条件下，粉状催化剂可以与气体形成象液体那样能够沿着管子流动的均相系統。因此，这种系統叫做流态化系統。粉状催化剂的流动床設備的原則性流程如图 3 所示。

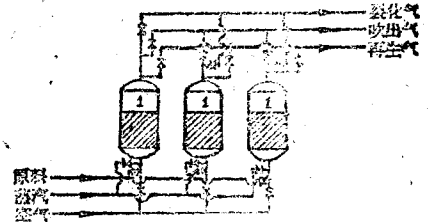


图 1 固定床催化反应裝置的流程  
1—反应器

经过再生的热催化剂由再生器(2)沿着竖管(5)进入到输送管中,在那里被原料蒸汽带着进入反应器(1)中。在反应器中发生裂化以及气体-粉状系统的破坏。裂化气体通过旋风分离器(3)导出,而沉积在专用设备中的催化剂则进入到解吸器(4)中,向解吸器中吹入蒸汽的目的是去掉吸附在催化剂表面上的碳氢化合物。在裂化过程中,催化剂被冷却并被含碳沉淀层所复盖。再生时,催化剂从解吸器(4)沿着竖管(5)进入到输送管中,在那里催化剂被热空气流带到再生器(2)中。在再生器中含碳沉淀层被烧掉,同时催化剂不仅恢复自己的活性,而且也被加热。气体-粉状系统被破坏以后,再生了的催化剂按照前面所讲的途径又进入到反应器中。再生气通过旋风分离器(3)放入大气。

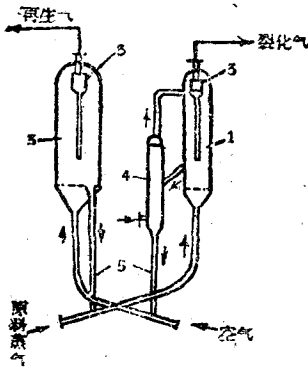


图3 使用粉状催化剂的设备简图

1—反应器; 2—再生器; 3—旋风分离器; 4—解吸器; 5—催化剂竖流管

使用粉状催化剂非常有利,因为这种催化剂有很大的活性,另外由于强烈的搅拌,反应器内各点的温度能够准确加以保持,这样反应便可以在最适宜的条件下进行。碳氢化合物强烈地吸附在催化剂的表面上这是一个缺点。但是采用专用设备——解吸器可以在很大的程度上消除这个缺点。

在上述各种情况中,裂化产物的加工没有什么原则性的不同点,而产品的组成却具有相似的性质。

对上述各石油加工过程加以总结,可以指出,在所有的情况下,除了汽油以及其他液体产品以外还会得到一定数量的气体产品。按照石油加工方法的不同,这些气体的数量以及组成均有所不同。为了对这一问题有一个概念,在表1中列出了各种石油加工气体的代表性组成:

石油加工气体的代表性组成 表1

由右表可以看出,所有的石油加工气体基本上都是饱和烃和不饱和烃的混合物,因此它们是各种有机合成的极好原料。正是从可以获得大量石油加工的烃类气体的观点出发,应该将石油看成是基本有机合成的原料。很重要的一点是当时石油本身用于直接的用途——作为发动机燃料的来源,而烃类气体则是废料,在不久以前,有的用这些气体加热而烧掉,有的则在所谓火炬中白白烧掉。

近年来研究出利用石油加工工业中的废料——石油重残渣以获得低级烃类的方法。

为此,将石油残渣加以催化气化。催化气化的实质就是在水蒸汽与催化剂——氧化锰的存在下进行高温裂化。此时获得含烯烃达55%的气体。若在空气存在下进行气化,则所得气体之含烃量较低,但是过程不需要消耗热量。在这两种情况下,石油残渣的利用大大地扩大了基本有机合成的原料来源。

气体的组分	气体的组成, 体积100%			
	液相裂化	气相裂化	热解	催化裂化
氢	6.0	8.0	15.0	5.4
甲烷	30.5	32.0	45.0	9.9
乙烷	16.0	14.0	7.0	6.1
乙烯	4.5	12.0	17.0	
丙烷	15.0	6.0	1.0	20.8
丙烯	7.5	15.0	8.0	6.1
丁烷	8.0	2.0	0.2	46.7
丁烯	6.0	6.0	2.8	5.5
丁二烯	—	—	1.5	—
高级烃	6.0	5.0	2.0	—
对原料而说的产率, 重量%	~5	~20	~50	5~9

## II. 天然氣及其加工

含有烴类的天然氣是基本有机合成生产所用原料的一个极重要的来源。天然氣常常很大的存在于自然界，此外，在石油产地也常常积聚有天然氣。在开采石油时这些气体就分离出来，即所謂“石油氣”。

天然氣常分为干的及多油的两种。干的天然氣的特点是其中的甲烷含量极高，例如在罗马尼亚人民共和国某些天然氣产地所产的天然氣中甲烷的含量达99.8%。多油的天然氣中除了甲烷而外，尚含有相当数量的高级飽合烴。石油氣在性质上接近于多油天然氣。多油天然氣的組成随产地的不同变动很大，甚至和下列因素也有关：例如季节、气象条件等等。因此想对天然氣的組成提出一个总的概念，只能在表2中列出在不同产地的一些平均数据：

由表2可以看出，干天然氣是甲烷的很好的来源，并可直接用于相应的各种合成。常用所謂“蒸去輕油”的方法从多油天然氣中提取高级烴的混合物以获得“气体氣油”，这一过程可用不同的方法来实现：1) 可先将气体压缩，然后冷却，此时高级烴便冷凝(冷凝法)；2) 利用石油质潤滑油以吸收高级烴(吸收法)；3) 用固体吸附剂吸附高级烴(吸附法)。

天然氣組成的平均数据 表2

气体的組成	干天然氣	多油天然氣	
		苏联	美国
甲 烷	99.2	30.8~72.5	87.0
乙 烷	—	7.5~21.0	4.1
丙 烷	—	7.5~21.5	2.6
丁 烷	—	7.9~20.4	2.0
高级烴	—	3.3~19.8	3.4
N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	0.8	1.9~11.6	1.1

常采用的是冷凝与吸收的联合方法，在压缩到10~15大气压时用冷凝的方法首先分出高级烴，然后用油将沒有冷凝的烴类加以吸收。剩下来的气体主要含有甲烷、乙烷以及一定数量的丙烷。一部分丙烷以及几乎全部的丁烷均轉入汽油中，再将汽油加以稳定化处理——蒸出易揮发的各組分。此时得丙烷餾份及丁烷餾份，除了残余的气体外，这些餾份都是合成的很好原料。

天然氣对于基本有机合成工业的意义是很大的，因为它的资源很丰富。只要提出这一点就足以說明了，开采每一吨石油可以获得几乎50立方米的石油氣。至于干天然氣，它的儲藏量之大不仅对化学工业来說是完全足够的，而且对作为燃料应用来說也是足够的。

应该指出，以获得化学原料为目的的天然氣工业的发展还具有从属的性质，主要的是将气体用为燃料。在化学工业中有效地利用天然氣是一个很迫切需要解决的任务，目前解决这一任务的工作正在迅速地进行。

## III. 煤及其加工

除了极少数的例外，煤不預先經過化学加工是不能作为基本有机合成原料的。但是加工的产物，无论是主要的产物还是副产物都具有非常重要的价值，甚至是没有石油及天然氣蕴藏的地区也可以用这些产物做基础組織任何有机物的生产。这一原料对于中华人民共和国具有特别重要的意义，因为在中国石油的勘查工作进行得还是不够的，而发展基本有机合成工业则是当前的重要任务。

将煤加工以获得基本有机合成的原料的基本方向是：

- 1) 焦化与半焦化
- 2) 气化

3) 加氢

4) 与石灰熔融而得碳化钙。

以获得炼铁所必需的冶金焦为目的，将煤加以焦化的规模是很大的。苏联于1956年用于炼焦的煤达八千三百万吨。在中华人民共和国到1962年应生产不少于二千五百万吨的焦炭。全世界用于炼焦的煤达几万万吨。

焦化过程就是不通空气的情况下，将煤加热到1000~1100°。此时挥发物由煤中逸出。将这些逸出的挥发物进行加工后可得煤焦油、氨、粗苯以及焦炉气。

除了焦化过程以外，其它的燃料热加工方法——半焦化以及中温焦化等，也广泛采用。

半焦化过程就是不通空气的条件下将煤加热到450~500°。进行半焦化的主要是泥煤、褐煤、不粘结的煤以及可燃性页岩，其目的是获得生产液体燃料时有用的初级煤焦油（产率占原料的5~15%）。固体产物即所谓半焦，可用作燃料。同时获得的气体，可供加热之用。

不久以前出现了中温焦化的过程，中温焦化过程是在600~750°下进行的，其目的是将不能炼焦的煤加以加工，以获得焦油或高热值气体，中温焦化后的残渣可作为燃料应用。

由以上可知，在所有燃料热加工过程中都得到气态物质。气体的产率以及气体的组成均随着原料的性质、操作条件、焦炉的构造等有很大的变动。因此只能提出同一种煤在不同的热加工过程中所得气体的产率以及组成做为例子。库司托夫所发表的数据如表3所示。

煤热加工时所得气体的组成 表3

过 程	气体产量 米 <sup>3</sup> /吨	气体组成, 体积%						
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> 及其他 系物	不飽 和 烃	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
半 焦 化	120	31	55	4	4	3	0.5	2.5
中温焦化	200	45	38	3.5	5	4	0.5	4
焦 化	300	52	25	3	8	4	0.5	7.5

根据库司托夫的数据，某些炼焦化学工厂对焦炉气进行了详细分析，其结果如表4。

焦炉气的详细组成

表4

组 分	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> N <sub>10</sub>	高級煙	CO	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
含量, 体 积%	57.5	29.2	2.5	1.35	0.29	0.11	0.18	0.04	0.13	5.80	3.2

中温焦化及半焦

化所得的气体均含有较多的高级烃以及少量的氢与甲烷；同时，温度越低，则复

杂碳氢化合物的相对产率则越高。

由这些数据可以作出结论：煤热加工时所得的气体不仅可以供加热之用（在不久以前就是这样利用它的），而且还可以作为合成的原料。首先引起注意的是在焦炉气中有大量的氢，这对于合成氨工业有很大的意义，因为合成氨工业需要大量的氢气。从1925年起，焦炉气的氢主要用于这一工业。为了分离焦炉气而获得纯粹的氢气，曾建立了许多气体分离的设备，在这

分离焦炉气时所得的烃类馏份的组成 表5

馏 份	产率(以 气体计算), %	组成, 体积%						
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	
甲烷馏份	27~30	75~85	1	—	2~4	8~10	4.5~9	
乙烯馏份	3~3.5	40~50	32~42	5~6	2	2~4	2.5	
丙烯馏份	0.15	含有乙烯、乙烷、丙烯以及其他烃类						

些设备中作为副产品而获得的是甲烷馏份及乙烯馏份，这两个馏份都是基本有机合成工业的贵重原料。这些馏份的组成可以用表5的数据来说明。

若将所引用的全部实际材料加以综合则不难算出，一个每年加工1000000吨煤的炼焦设备可以得出不

\* 中共八届六中全会提出的一九五九年煤炭产量的指标是三亿八千万吨——譯者



小于4000~5000吨的乙烯，整个炼焦化学工业则可以保证获得很大数量的乙烯。此外还可以获得比乙烯数量大约多十倍的甲烷。因此，焦炉气可以并且应该是基本有机合成工业重要原料来源。

前面已经指出，焦化过程及半焦化过程是煤加工方法之一。气化是另一重要的加工方法，在过去，气化的主要任务是，现在在很大的程度上也仍然是由固体燃料制取气体燃料。这一过程是用氧或含氧化合物（水蒸汽，二氧化碳）使燃料中的碳部分氧化为基础的，其结果是获得含有许多一氧化碳和氢的气体。这些气体广泛地用做合成烃类、醇类以及酸类的原料，它们在化学工业中的用途正在日益扩大。

一般说来，气化过程就是将空气、水蒸汽、氧气或水蒸汽与空气的混合物吹过灼热的煤层。按所用氧化剂的不同，所得气体有相应的名称。用空气进行原料的气化时得空气煤气；用水蒸汽时得水煤气；用氧时得到氧气吹风煤气；而用蒸汽及空气的混合物时则得混合煤气。

自然，这些煤气的组成彼此是有很大差别的。不考虑被气化的燃料的性质，这些气体的组成可以表6的数据来说明。

燃料气化时所得各种气体的组成

表 6

气 体 名 称	各 组 分 的 含 量 ， 体 积 %							
	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	不飽和烃	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
空 气 煤 气	24.0~28.0	2.0~4.0	6.0~8.0	0.5~1.0	—	—	62.8~63.0	0.2~0.5
水 煤 气	32.0~38.5	48.0~50.0	6.0~7.5	0.5~4.7	0.0~0.9	0.2	4.8~6.4	0.3~0.4
混 合 煤 气	26.5~27.5	13.0~13.5	5.0~5.5	0.5~2.3	0.0~0.3	0.2	50.4~52.6	0.17~0.30
氧 蒸 气 煤 气	35.2	17.5	17.2	0.5	0.0	—	9.4	0.2

这些气体除掉杂质以后可以直接用于各种合成，空气煤气用于以一氧化碳为基础的合成，而其他的煤气则用于以一氧化碳及氢为基础的合成。在后者的情况下，有时要求H<sub>2</sub>含量较高的气体，例如在常压和中压下合成烃类（发动机燃料）时便是如此。这种气体称为合成气。为了生产合成气，须采用特殊的过程，即将半焦化过程和应用水蒸汽的气化过程结合在一起。这样所得的合成气的组成是：CO—28%；H<sub>2</sub>—56%；CO<sub>2</sub>—12%；CH<sub>4</sub>—2%；N<sub>2</sub>—2%。

必须特别指出，由一氧化碳及氢合成液体燃料的过程中，作为副产品得到的有低级饱和烃和不饱和烃：丙烷、丙烯、丁烷及丁烯。这些烃类的产率达被加工气体的15%。这些气体是基本有机合成的原料，有很大的价值。

由煤合成液体燃料也可以用直接的方法——在催化剂的存在下进行煤的高压加氢。在煤的加氢过程中除了主要产物汽油以外，还可获得气态副产物，即所谓的富气与贫气。在节流膨胀（降低压力）时，这些气体从加氢产物中析去。节流膨胀是分两步进行的，当压力从操作压力（300~700大气压）降到25~40大气压时，析出溶解度最小的气体：氢、甲烷、一氧化碳、氮等等。这些气体当然还杂带着一些易溶的化合物，形成所谓贫气。当压力进一步下降至1~3大气压时，则析出富气，富气基本上是由烃类——乙烷、丙烷以及丁烷所组成。

在表7中列出了某厂的贫气与富气的大致成分以及这些气体组份的大致含量。

煤加氢时所得气体的数量很大。仅低分子烃类的产率即达300~500公斤/每吨煤中的可燃物质。这些烃类都是各种有机合成的极好原料。

最后还必须谈谈煤加工成碳化钙的问题。这种利用煤的方法是有很大意义的，因为碳化

煤加氢时所得气体百分組成 表 7

分	大致的組成, 体积百分数		大致的範圍, 体积百分数	
	贫 气	富 气	贫 气	富 气
H <sub>2</sub>	61.50	7.86	60~70	~10
N <sub>2</sub>	6.26	1.87		
CO	3.03	0.65		
CH <sub>4</sub>	20.16	8.74	20~25	8~20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.67	14.52	5~10	10~20
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.23	25.68	2~5	20~30
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.33	26.37	0.5~2.0	20~30
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.14	11.38	0.1~0.4	15以下
CO <sub>2</sub>	0.24	0.53	—	—
H <sub>2</sub> S	0.22	1.69	10以下	5以下
NH <sub>3</sub>	0.22	0.71	—	—

必須分成很窄的餾份。例如, 可以分出C<sub>2</sub>餾份, 即乙烷与乙烯混合物。在很多情况下, 乙烷对于以乙烯为基础的合成并没有妨碍, 所以不必将它分离开。但是在乙烯中有丙烯存在則几乎总是不允許的, 当然更不必說含有更高级的飽和烃了。

正象前面所已經指出的, 在烃类气体混合物中含有一系列的杂质, 这些杂质的存在不仅对各单一碳氢化合物的加工过程有所妨害, 而且对分离气体混合物的过程也是不利的。属于这类杂质的首先是硫化氢以及其它的含硫化合物, 这些杂质对于大多数的催化剂來說都是毒物, 并且能引起设备的腐蝕。二氧化碳及水蒸汽給气体分离装置的操作带来了很大的困难。因为分离气体混合物常常应用深度冷冻或中度冷冻。在这样的条件下, 水蒸汽能以冰的状态由气体中析出(CO<sub>2</sub>在-100°左右的温度下也是如此), 会使分离装置因被堵塞而停車。

由于上述原因, 在分离气体以前先要从气体中脫去硫化物、二氧化碳, 并进行干燥处理。在个别情况下还需將磷、砷、氮的化合物除去。关于这一点我們在相应的地方将要談到。

送入基本有机合成工厂的气体混合物的状态, 是和供应这些气体的企业在基本过程中获得該气体时的状态一样的。在基本有机合成工厂中有專門的車間来进行这些气体的淨制与分离。气体淨制装置以及分离装置的操作是生产中的重要环节, 因为由它决定进入合成車間的原料的质量。这些装置操作中的缺点可能引起整个生产过程的破坏。因此, 每一个从事基本有机合成工作的工程师必須很好的了解气体淨制与分离的方法、相应設備的特点以及它們的优缺点。

### 1. 气体的淨制与干燥

脫去气体中所含的硫及硫化物有很多的方法, 可以把这些方法分成两类:

- 1) 以应用固体吸收剂为基础的干法;
- 2) 以应用液体吸收剂为基础的湿法。

用沼鉄矿(氢氧化鉄)脫去气体中的硫化氢, 用活性炭吸附硫化氢以及利用專門的洁淨剂將气体作精致的净化均属于干法。

历史最久而普遍采用的方法是利用沼鉄矿的方法, 利用这种方法时会使留在气体中的硫化氢含量达到0.02克/米<sup>3</sup>以下。

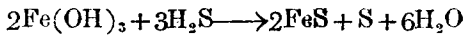
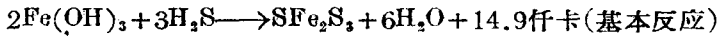
沼鉄矿基本上是由氢氧化鉄以及少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 与 MgCO<sub>3</sub> 所組成。制取洁

鈣仍是生产乙炔的最重要的原料。乙炔具有很大的独立用途, 但作为各种合成原料的意义似乎要更大。此外, 利用在 1100° 时与氮作用的方法, 碳化鈣极易轉变成氰氨基化鈣, 氰氨基化鈣是制取很多含氮化合物的重要原料, 以后我們要講到这一点。

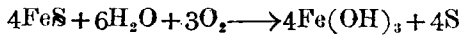
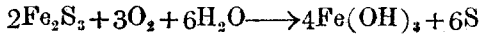
### IV. 烃类气体的淨制与分离

把石油、天然气以及煤看成是基本有机合成生产的原料, 这說明原料几乎总是含有低級烃、氢以及某些杂质的气态混合物。很清楚, 这样的混合物不能直接用来合成, 而

淨剂时将沼铁矿与少量的石灰(0.5~1.0%)以及鋸屑(4~5%)混合,并用水潤湿至含水分30~40%。当气体通过这样的混合物时发生了下列反应:



显然,随着脱硫剂的应用时间的延长,其活性也必然要下降。但是可以将它进行再生、再生的方法是通空气:



必須指出,为了使脱硫剂能再生,没有必要使过程中断。在被淨制的气体中加入必要量的空气就可以保証脱硫剂的再生,此时在第一阶段所生成的硫化铁立刻被氧化而重新变成了氢氧化铁。但是,由于在脱硫剂上有硫磺集聚,故其活性毕竟是会逐渐消失的。当硫磺含量达50~55%时,繼續使用这样的脱硫剂就没有效力了,应当更换。

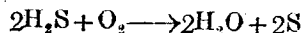
干法脱硫的装置有两种类型:第一种类型是由金属箱子所构成的系統,在金属箱子内的木格子上放有脱硫剂,其厚度是300~400毫米。每一个箱子中可以有二层到六层。气体的速度是8~15毫米/秒。

这种系統极为笨重,对大量气体的淨制是完全不适用的。在这种情况下,可以用一个淨制塔来代替这种箱子。該塔的结构如图4所示,它是个直立的圆柱形設備,內有許多可活动的铁筐,在铁筐內的木格子上有两层脱硫剂,这种塔 的直径是5.5米~5.7米,高是10~16米。每四个塔联成一組,气体依次通过这些塔。

在铁筐中間有一个圆形截面的通道,因此,当将这些铁筐一个叠着一个地放在塔內时,就形成了一个中心管。气体沿着这个中心管同时进入到各个铁筐內,经过脱硫剂层以后就由塔壁与筐壁之間的外围空隙出去,这一点可从图4看出。装卸铁筐可用專門的門式起重机。

塔式装置的价格比箱式的便宜得多。尽管如此,干法脱硫仍然是一种笨重的、設備費用相当大的方法。由气体中脱出来的硫磺价值不高也是干法的一个缺点。因为,此时硫磺是和用过的脱硫剂混在一起的,它只能在硫酸生产中用来代替硫铁矿。但是干法脱硫用得还是相当广泛,这是因为它保証脱去硫化氢的程度很高。

近年来使用制鋁工业的废料,即所謂“紅矿渣”来代替沼铁矿。在紅矿渣中含有与沼铁矿中晶形不同的氧化铁。依万諾夫斯基等曾确定:应用紅矿渣时,脱去硫化氢的反应是硫化氢的直接氧化反应:



在这一过程中紅矿渣是一个催化剂。在德国的一些工厂中使用与“紅矿渣”相类似的所謂拉烏太(lauta)。

进行仔细的脱硫时,則使用由沼铁矿、銅盐和純碱所組成的脱硫剂。这种脱硫剂不仅可以脱去硫化氢,并且也可以脱去有机硫化物。

用活性炭吸附硫化氢也是干法脱硫。此时在活性炭的影响下,硫化氢在氧气的存在下被

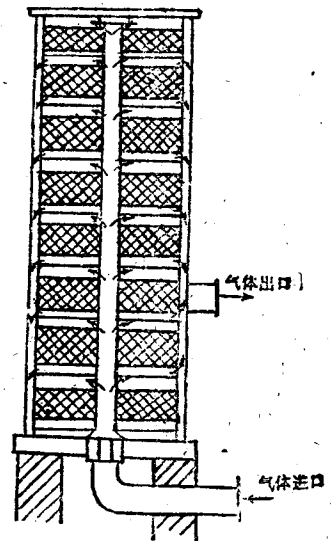


图4 脱硫塔式的示意图