

(第二版) 下 卷

有机化工原料大全

魏文德 主编

化学工业出版社

有机化工原料大全

(第二版)

下 卷

魏文德 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化工原料大全 下卷/魏文德主编. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 1999. 8
ISBN 7-5025-2479-7

I. 有… I. 魏… III. 有机化工-原料-手册 N. TQ
204-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 03031 号

有机化工原料大全

(第二版)

下 卷

魏文德 主编

责任编辑: 裴桂芬 丁尚林

责任校对: 顾淑云

封面设计: 郑小红

*

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)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 72½ 字数 1743 千字

1999 年 8 月第 2 版 1999 年 8 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2479-7/TQ·1122

定 价: 128.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

编辑委员会

主 编 魏文德

副主编 白庚辛 林文新 吴棣华 张 键 王 杰 陈忠珏

编 委 (按姓氏笔划排列)

马 奎 包文滌 刘希尧 李 靖 李小明 陈大义

杨旭清 段启伟 郭永康 贺英侃 高 榕 黄凤兴

惠从善 舒新华

第一版 编辑委员会

主 编 魏文德

副主编 朱启亨 张 式 胡 媵 林文新 朱曾惠

委 员 (按姓氏笔划排序)

王 杰	王仁杰	包文滌	白庚辛	孙文温	刘衍余
陈大义	李定一	张铭澄	陆强敏	陆德芳	庞 礼
周启昭	贺从权	贺英侃	高 榕	黄立钧	夏求真
裴桂芬	缪雪如	蔡惠林			

各卷执行主编

第一卷	胡 媵	夏求真	白庚辛
第二卷	张 式	张铭澄	孙文温
第三卷	贺英侃	高 榕	王 杰
第四卷	陆强敏	包文滌	陈大义

本卷作者名单

- 马其根 (15.1.1, 15.2.9)
王景国 (13.5.2, 13.7.1, 13.7.2, 13.7.6)
王 璞 (13.5.3)
王 杰 (12.2.3, 12.2.4, 12.2.5)
王秀玲 (13.3.12, 13.3.13)
王 敏 (12.3.1, 12.3.4)
田麟钧 (14.2.2, 14.4.2, 16.3, 16.4, 16.5, 16.9)
史英杰 (13.3.9, 13.4, 13.7.3, 13.7.4)
白明章 (17.1, 17.7.1, 17.7.2, 17.7.3, 17.7.4, 17.7.5, 17.7.6, 17.7.7, 17.7.8, 17.7.9, 17.7.10, 17.7.11)
白京生 (17.1, 17.7.1, 17.7.2, 17.7.3, 17.7.4, 17.7.5, 17.7.6, 17.7.7, 17.7.8, 17.7.9, 17.7.10, 17.7.11)
白庚辛 (12.1, 12.2, 12.2.1, 12.2.2)
包文滌 (14.1, 14.2.11, 14.2.12, 14.4.7, 14.4.8)
冯其标 (14.2.1)
戎大明 (12.3.2)
朱云仙 (13.3.11)
刘新香 (12.2.6)
刘纶祖 (17.5.1, 17.5.2, 17.5.3, 17.5.4, 17.5.5, 17.5.6, 17.5.7, 17.5.8, 17.5.9, 17.5.10)
安 静 (12.1, 12.2, 12.2.1, 12.2.2)
许继儒 (15.1.9)
李蕴昌 (17.3)
李 忠 (14.3.1, 15.1.7)
李小明 (14.4.6)
李 靖 (17.2, 17.3)
邹 军 (13.7.5)
沈永嘉 (12.3.3)
张 英 (14.4.9, 15.6.3)
张世平 (14.2.9, 14.4.11)
张增佑 (17.4)
张焕全 (16.2.1, 16.2.2, 16.2.3, 16.2.4, 16.2.5, 16.2.6, 16.2.7)
张谦温 (13.3.15)
张澍声 (13.5.1, 13.6.1, 13.6.2, 15.6.6, 15.6.7, 15.6.8)
张福元 (13.1.2, 14.4.1, 14.4.3)
陈秀清 (15.1.5)
陈 硕 (13.1.8)
陈大义 (13.1.6, 13.1.7, 13.1.9, 13.1.10, 13.3.16, 13.3.17, 13.6.3, 14.2.3, 14.2.5, 14.2.7, 14.2.8, 14.2.10, 14.2.13, 14.4.4, 15.1.4, 15.1.5, 15.1.6, 15.2.2, 15.2.3, 15.2.4, 15.2.5, 15.2.6, 15.2.7, 15.2.8, 15.3.1, 15.3.2, 15.3.3, 15.3.4, 15.3.5, 15.3.6, 16.2.8, 16.2.9)
沈颂周 (15.5)
欧阳杰 (15.1.2, 15.1.3, 15.2.1, 15.6, 15.6.1, 15.6.2)

- 欧阳福承 (15.1.2, 15.1.3, 15.2.1,
 15.6, 15.6.1, 15.6.2)
 罗钰言 (13.3.6)
 周伟克 (7.6.1, 17.6.2, 17.6.3,
 17.6.4, 17.6.5, 17.6.6,
 17.6.7, 17.6.8, 17.6.9)
 郑诚怡 (13.3.2, 13.3.3, 13.3.4,
 13.3.5, 13.3.8)
 孟明扬 (14.3.2, 14.3.3)
 柳春琦 (13.3.1)
 柯丽 (15.6.4, 15.6.5)
 郭永康 (16.1, 16.6, 16.7, 16.8,
 16.10.1, 16.10.2, 16.10.3,
 16.10.4, 16.10.5, 16.10.6,
 16.10.7)
 施祖培 (14.4.5)
 夏巨敏 (14.2.15, 14.4.10)
 徐士钧 (12.2.3)
- 高榕 (13.1.2)
 凌雅君 (12.2.8)
 曹如珍 (17.5.1, 17.5.2, 17.5.3,
 17.5.4, 17.5.5, 17.5.6,
 17.5.7, 17.5.8, 17.5.9,
 17.5.10)
 盛丁杰 (14.2.6)
 崔伟 (14.3.4)
 梁恕湘 (13.3.7)
 梁泽生 (13.3.10, 13.3.14)
 谢庆兰 (17.7.12)
 蒋海涛 (12.2.7)
 褚玉梅 (15.4.1, 15.4.2, 15.4.3)
 蔡贤钦 (14.2.14)
 潘世霖 (13.1.1, 15.1.8, 13.1.3,
 13.1.4, 13.1.5, 13.2.1,
 13.2.2)
 戴伟 (14.2.4)

本卷第一版作者名单

- | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 马其根 | 田麟钧 | 朱洪钧 | 张焕全 | 张月娟 | 陆锦霖 | 欧阳福承 |
| 贾延庚 | 王蕴林 | 白明章 | 刘新香 | 李蕴昌 | 陈秀清 | 郑诚怡 |
| 高榕 | 王杰 | 包文淦 | 许锡恩 | 李家骅 | 吴铭芳 | 杨大海 |
| 林雨佳 | 凌雅君 | 王敏 | 白良辛 | 张增佑 | 沈光中 | 杨旭清 |
| 林启欣 | 梁恕湘 | 戎大明 | 张镗 | 沈永嘉 | 欧阳杰 | 施祖培 |
| 郭永康 | 褚玉梅 | | | | | |

前 言

有机化工原料是生产塑料、橡胶、合成纤维，以及农药、医药、染料、涂料、感光材料、香精和香料、日用化学品、电子化学品等有机化工产品的基本原料。有机化工原料的品种多、产量大、用途广泛、生产工艺比较复杂，技术更新快，现已发展成为化学工业中的重要行业。她既是石油化工、天然气化工、煤化工和农林副产物加工利用等领域的重要组成部分，又是这些领域发展的基础。所以，世界各主要工业国家都十分重视有机化工原料工业的发展。中国化工学会石油化工学会见及此，于80年代初委托魏文德同志邀请国内从事有机化工原料方面工作的专家、学者和其他有识之士组成了《有机化工原料大全》编辑委员会组织编写了本书第一版。本书第一版自1989年陆续问世以来，受到了各方面读者的很大欢迎，许多专家、学者也给予了赞赏。鉴于十年来有机化工原料的工艺技术，工程技术，催化技术发展很快，品种日益增多，用途也有扩展，原书部分内容已趋陈旧。为此，中国化工学会石油化工专业委员会和化工出版社与魏文德同志等第一版编委会部分编委研究决定修订出版第二版。

全书作为有机化工专业方面通用性、综合性的工具书。书中全面系统地介绍了有机化学工业的沿革、现状和发展趋势，原料资源，各种有机化工原料的工业生产技术、应用知识和有关基础理论。力求做到全面、准确和实用。

本书第二版是在第一版基础上修订。除对原品种进行了改写，增补新的内容外；还对近年精细化工等领域所涉及的重要有机化工原料增补了近百个新品种，并收录至90年代文献资料。同时将第一版的四卷本改为三卷。本版作者除尽量由第一版作者参加外，还根据需要增加了有机化工原料领域新崛起的年青专家。

在本书即将出版之际，编委会谨向参加本书第一版工作的编委和作者致以诚挚的谢意，感谢他们提供了基础资料，为本版的编写和出版工作创造了有利条件。

由于编委会成员水平有限，时间也较为紧迫，书中不免会存在错误或不当之处，敬希专家和读者给予指正。

**《有机化工原料大全》第二版编委会
一九九八年三月**

内 容 提 要

全书是在第一版基础上对内容进行了较大的补充、修改、更新，收入了90年代的最新资料和文献，使之具有较高学术水平和实用价值。全书分上、中、下三卷出版。

全书是有机化工原料行业的专业性百科全书。其中除论述有机化工原料工业的发展历史、原料资源和相关基础理论外；还结合工业生产对500余种重要有机化工原料的开发研究，物化性质，生产工艺，毒性、安全和贮运，环保及应用技术作了全面并有一定深度的介绍。

本书是下卷，内容包括：①芳香烃，②芳香族卤化合物、醇、酚、醛、酮，③芳香族羧酸及衍生物，④芳香族含氮、含硫化合物，⑤杂环化合物，⑥元素有机化合物。

本书可供从事有机化工原料行业的科研、设计、生产等部门的工程技术人员及大专院校相关专业师生参考。

有机化工原料大全（第二版）总目录

上 卷

- 1 绪论
- 2 有机化学工业的原料
- 3 有机化工原料工业中的催化技术和催化剂
- 4 脂肪烃
- 5 脂肪族含卤化合物
- 6 脂肪醇

中 卷

- 7 脂肪醚和环氧化合物
- 8 脂肪族羰基化合物
- 9 脂肪族羧酸及其衍生物
- 10 脂肪族含氮、含硫化合物
- 11 脂环化合物

下 卷

- 12 芳香烃
- 13 芳香族卤化物、醇、酚、醚、醛和酮
- 14 芳香族羧酸及其衍生物
- 15 芳香族含氮、含硫化合物
- 16 杂环化合物
- 17 元素有机化合物

目 录

12 芳香烃	(1)	13.3.7 2, 2'-双对羟基二苯丙烷	··· (331)
12.1 总论	(1)	13.3.8 1-萘酚	(340)
12.2 单环芳烃	(3)	13.3.9 2-萘酚	(345)
12.2.1 含芳烃馏分的来源及加工	(3)	13.3.10 对苯二酚	(357)
12.2.2 苯	(16)	13.3.11 焦性没食子酸	(363)
12.2.3 甲苯	(41)	13.3.12 对叔丁基苯酚	(366)
12.2.4 二甲苯和乙苯	(62)	13.3.13 仲辛基苯酚	(371)
12.2.5 苯乙烯	(85)	13.3.14 愈创木酚	(372)
12.2.6 异丙苯	(113)	13.3.15 2-氨基-4-硝基苯酚	(374)
12.2.7 其他烷基苯	(138)	13.3.16 1-乙酰氨基-7-萘酚	(376)
12.2.8 三苯甲烷	(152)	13.3.17 氟酚	(376)
12.3 稠环芳烃	(155)	13.4 芳香醚	(383)
12.3.1 概述	(155)	13.5 芳香醛	(403)
12.3.2 萘	(159)	13.5.1 苯甲醛	(403)
12.3.3 蒽	(171)	13.5.2 氟苯甲醛	(415)
12.3.4 其他稠环芳烃	(178)	13.5.3 羟基苯甲醛	(421)
13 芳香卤化物、醇、酚、醛、酮	(193)	13.6 芳香酮	(431)
13.1 芳香族卤素化合物	(193)	13.6.1 苯乙酮	(431)
13.1.1 氯代苯	(193)	13.6.2 紫罗兰酮	(435)
13.1.2 氯化苄	(208)	13.6.3 二苯甲酮	(440)
13.1.3 氯甲苯	(214)	13.7 醌	(442)
13.1.4 六氯苯	(225)	13.7.1 苯醌	(442)
13.1.5 氯萘	(228)	13.7.2 氢醌	(449)
13.1.6 氟苯	(231)	13.7.3 蒽醌	(457)
13.1.7 三氟甲苯	(233)	13.7.4 蒽醌衍生物	(470)
13.1.8 溴苯及溴苯酚	(235)	13.7.5 2,3,5-三甲基氢醌	(524)
13.1.9 溴甲苯	(239)	13.7.6 1,4-萘醌	(528)
13.1.10 溴萘	(240)	14 芳香族羧酸及其衍生物	(535)
13.2 芳香醇	(241)	14.1 概述	(535)
13.2.1 苯甲醇	(241)	14.2 芳香族单环羧酸	(536)
13.2.2 β -苯乙醇	(249)	14.2.1 苯甲酸	(536)
13.3 酚及其衍生物	(254)	14.2.2 苯乙酸	(548)
13.3.1 苯酚	(254)	14.2.3 间苯二甲酸	(555)
13.3.2 烷基苯酚	(267)	14.2.4 对苯二甲酸	(561)
13.3.3 氨基苯酚	(279)	14.2.5 间甲基苯甲酸	(572)
13.3.4 甲酚	(293)	14.2.6 邻苯二甲酸酐及邻苯二 甲酸	(573)
13.3.5 邻苯二酚	(310)	14.2.7 3,4,5-三甲氧基苯甲酸	(591)
13.3.6 间苯二酚	(318)		

14.2.8	肉桂酸	(592)	15.2.8	苯二胺	(800)
14.2.9	羟基苯甲酸	(595)	15.2.9	二芳胺	(808)
14.2.10	没食子酸	(604)	15.3	萘胺	(814)
14.2.11	偏苯三酸酐	(608)	15.3.1	概述	(814)
14.2.12	均苯四甲酸二酐	(618)	15.3.2	1-萘胺	(814)
14.2.13	双酚酸	(629)	15.3.3	2-萘胺	(817)
14.2.14	二苯醚二酐	(630)	15.3.4	1,5-萘二胺	(817)
14.2.15	氨基苯甲酸	(635)	15.3.5	1,8-萘二胺	(818)
14.3	芳香族多环羧酸	(642)	15.3.6	萘胺的工业衍生物及有关化合物	(818)
14.3.1	α -萘乙酸	(642)	15.4	芳香族腈	(827)
14.3.2	3-羟基-2-萘甲酸	(651)	15.4.1	苯甲腈	(827)
14.3.3	1-羟基-2-萘甲酸	(656)	15.4.2	苯乙腈	(830)
14.3.4	1,8-萘二甲酸酐	(657)	15.4.3	苯二甲腈	(833)
14.4	芳香族羧酸衍生物	(661)	15.5	异氰酸酯	(841)
14.4.1	苯甲酸酯	(661)	15.6	芳香族含硫化合物	(858)
14.4.2	苯乙酸酯	(664)	15.6.1	甲苯磺酸	(859)
14.4.3	羟基苯甲酸酯	(668)	15.6.2	苯磺酚	(868)
14.4.4	水杨酸酯	(671)	15.6.3	氨基苯磺酸	(872)
14.4.5	对苯二甲酸酯	(673)	15.6.4	苯磺酰胺	(875)
14.4.6	邻苯二甲酸酯	(686)	15.6.5	甲苯磺酰胺	(878)
14.4.7	偏苯三甲酸酯	(698)	15.6.6	萘酚磺酸	(881)
14.4.8	均苯四甲酸酯	(702)	15.6.7	氨基萘磺酸	(892)
14.4.9	烷基磺酸苯酯	(705)	15.6.8	氨基羟基萘磺酸	(898)
14.4.10	氨基苯甲酸酯	(706)	16	杂环化合物	(903)
14.4.11	苯甲酰氯	(709)	16.1	概论	(903)
15	芳香族含氮、含硫化合物	(718)	16.2	咪唑及其衍生物	(906)
15.1	芳香族硝基化合物	(718)	16.2.1	概述	(906)
15.1.1	概述	(718)	16.2.2	咪唑	(907)
15.1.2	硝基苯	(718)	16.2.3	咪唑甲醛	(908)
15.1.3	硝基甲苯	(725)	16.2.4	咪唑甲醇	(913)
15.1.4	硝基氯苯	(733)	16.2.5	2-甲基咪唑	(915)
15.1.5	硝基苯酚	(742)	16.2.6	四氢咪唑甲醇	(916)
15.1.6	硝基甲酚	(754)	16.2.7	2,5-双(羟甲基)咪唑	(917)
15.1.7	2,4-二硝基氯苯	(760)	16.2.8	5-硝基糠醛二乙酸酯	(918)
15.1.8	2,5-二硝基氯苯	(767)	16.2.9	二氧五环	(919)
15.1.9	硝基萘和硝基萘磺酸	(770)	16.3	咪唑及其衍生物	(920)
15.2	苯胺及其衍生物	(772)	16.4	吡咯及其衍生物	(927)
15.2.1	苯胺	(772)	16.5	吡唑及其衍生物	(935)
15.2.2	烷基苯胺	(780)	16.6	吡啶及其衍生物	(941)
15.2.3	烷氧基苯胺	(785)	16.7	喹啉及其衍生物	(955)
15.2.4	N-烷基苯胺	(787)	16.8	三聚氰(酰)氯	(968)
15.2.5	N-酰基苯胺	(789)	16.9	三聚氰(酰)胺	(978)
15.2.6	卤代苯胺	(792)	16.10	其他杂环化合物	(983)
15.2.7	硝基苯胺	(797)			

16.10.1	氧茛	(983)	17.6	有机硼化合物	(1083)
16.10.2	氧茛	(986)	17.6.1	概述	(1083)
16.10.3	吡啶	(987)	17.6.2	硼酸酯	(1086)
16.10.4	咪唑	(990)	17.6.3	烷基硼烷类	(1089)
16.10.5	噻吩	(994)	17.6.4	有机杂硼烷	(1093)
16.10.6	硫茛	(998)	17.6.5	有机硼环状体系	(1097)
16.10.7	硫茛	(1000)	17.6.6	多面体硼烷	(1103)
17	元素有机化合物	(1002)	17.6.7	碳硼烷和多面体杂硼烷	(1105)
17.1	概述	(1002)	17.6.8	金属硼烷和金属碳硼烷	(1107)
17.2	有机铅化合物	(1004)	17.6.9	有机硼簇化学新进展	(1110)
17.3	有机铝化合物	(1007)	17.7	其他元素有机化合物	(1118)
17.4	有机硅化合物	(1017)	17.7.1	有机锂化合物	(1118)
17.5	有机磷化合物	(1060)	17.7.2	有机钠化合物	(1120)
17.5.1	概述	(1060)	17.7.3	有机镁化合物	(1120)
17.5.2	膦化物	(1061)	17.7.4	有机锆化合物	(1123)
17.5.3	亚磷酸酯	(1063)	17.7.5	有机铜化合物	(1127)
17.5.4	磷酸酯及其衍生物	(1066)	17.7.6	有机锌化合物	(1128)
17.5.5	二硫代磷酸酯及其衍生物	(1067)	17.7.7	有机汞化合物	(1128)
17.5.6	硫代磷酸酯及其衍生物	(1069)	17.7.8	有机钛化合物	(1130)
17.5.7	膦酸及其衍生物	(1072)	17.7.9	有机铁化合物	(1130)
17.5.8	膦炔化物	(1076)	17.7.10	有机钴化合物	(1132)
17.5.9	膦双叶立德	(1079)	17.7.11	有机铈化合物	(1133)
17.5.10	氢膦烷	(1081)	17.7.12	有机锡化合物	(1135)

12 芳香烃

12.1 总 论

芳香烃 (aromatic hydrocarbons) 原系指具有芳香味的烃而命名, 后来发现这一类烃的其他化合物并不具有香味, 有的甚至具有令人极不愉快的气味, 因此芳香烃并不是都具有芳香味的特征, 而是都具有相同的特征结构, 并且由此而产生的各种性质的一类化合物。芳烃实际上是指分子结构中含有苯环的烃, 含一个苯环的有苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙苯等为苯系芳烃。含两个或两个以上苯环的叫多核芳烃, 例如二联苯、三联苯、三苯甲烷、四苯甲烷等。含两个及两个以上苯环且苯环间有公共碳原子的叫稠环芳烃, 其中共有两个碳原子的有萘系芳烃, 共有两个以上碳原子的有蒽、菲、并二萘、稠二萘、嵌二萘、二苯稠蒽、萘嵌蒽等。

芳香烃在常温下除大部分苯系芳烃及二联苯为液体外, 稠环芳烃及三联苯等均为固体或结晶。由于其分子结构中均有苯环, 因此均具有加成、取代、烷基化、氧化等反应能力, 从而繁衍出一系列带有苯环的醛、醇、酸、酮、腈、胺、醌等芳香族化合物。并由这些化合物出发进一步合成医药、农药、橡胶、树脂、纤维等众多的化工产品。

芳烃种类繁多, 但其中最为重要的是苯、甲苯、二甲苯、乙苯、萘等, 都是石油化工重要的基本原料, 其产量和规模仅次于乙烯和丙烯。1964 年全世界苯、甲苯和二甲苯的产量约 884 万 t, 由 1964 年到 1973 年其产量以 12% 的年增长速度发展, 1973 年其总产量达到 2500 多万 t。

1990 年世界苯、甲苯、对二甲苯的能力分别为 3060、1640 和 950 万 t/a。预计到 2000 年将分别增至 4160、1930 和 1400 万 t/a。1990 年世界苯、甲苯和对二甲苯的产量分别为 2280、1420 和 760 万 t/a。需求量分别为 2232、1110 和 740 万 t/a。预计到 2000 年将分别为 3170、1320 和 1170 万 t/a。其中甲苯作为无铅汽油的组分未经分离, 实际产量要比此大得多。我国 1984 年纯苯产量约为 41 万吨/年, 甲苯产量约为 18 万 t/a, 二甲苯产量约为 12 万 t/a。1994 年粗苯产量 49 万 t/a, 纯苯 89.2 万 t/a, 甲苯 36.8 万 t/a, 二甲苯为 51.1 万 t/a^[8,10]。

芳烃主要来源于石油、煤及芳烃间相互转化。自 18 世纪中叶由煤焦化获得苯等芳烃工业生产以来, 历经 100 年, 几乎全部芳烃都是来自煤的炼焦过程副产煤焦油经分离得到。随着对芳烃需求量的增长, 炼油工业的发展, 开始了石油芳烃的生产, 由于芳烃各品种间供需的不平衡, 促进了芳烃间相互转化工业的发展。美国、西欧和日本苯、甲苯、二甲苯等石油芳烃的产量已占总芳烃产量的 90% 以上。对于多核芳烃、二联苯、三联苯、三苯甲烷等均是采用芳烃间的相互转化, 即合成的方法。萘、蒽等稠环芳烃则仍主要来源于煤的炼焦过程副产煤焦油, 分出轻焦油后的重焦油, 再经分离而得到, 在萘的生产中石油萘也占一定比例^[9]。至于乙苯、异丙苯、三甲苯等烷基苯, 以及萘、蒽等的一些带取代基的衍生芳烃, 当然也多以相应的主结构的芳烃合成得到。

石油芳烃主要来源于两种加工过程, 其一为石油馏分的催化重整, 不同馏分的石脑油经催化重整过程后可得含芳烃 50%~70% 的重整油, 其中主要为苯、甲苯、二甲苯、乙苯、少

量的 C_9 及 C_{10} 芳烃。随原料及重整过程工艺的不同, 产品组成不同, 采用较重的馏分对得到 C_9 及 C_{10} 芳烃有利。另一种石油芳烃来源是石油馏分蒸气裂解制乙烯副产的裂解焦油, 裂解焦油产量约占裂解原料的 15%~20%, 其中芳烃含量 50%~70%, 除苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯外, 还有 C_9 及 C_{10} 芳烃。重整油及裂解焦油(需经加氢处理)经分离得到苯、甲苯、二甲苯、 C_9 及 C_{10} 芳烃。二甲苯再经分离可得到乙苯, 邻、间、对二甲苯。 C_9 及 C_{10} 芳烃包含有几十种组分, 从沸点 152.4°C 的异丙苯到沸点 217.96°C 的萘, 在 65.56°C 的沸点范围内存在 37 种化合物, 可以通过各种特殊的分离方法分出主要组分, 如偏三甲苯、连三甲苯、甲乙苯、均四甲苯萘等^[1~4,6]。

芳烃间的转化是制取芳烃的重要手段, 例如苯的烷基化可得到各种烷基苯。甲苯脱烷基、歧化, 可转变为苯、二甲苯, C_8 芳烃间的异构化不但可以增加对二甲苯的产量, 还可少量得到 C_9 及 C_{10} 芳烃。

近几年由于芳烃需要量的增加, 开拓新的芳烃来源已成为芳烃生产技术发展的一个重要方面。其中一些轻质烷烃芳构化已实现工业生产。此外甲醇、乙醇为原料制取芳烃, 甲苯甲基化制对二甲苯新工艺的研究也取得很大的进展。这些新的技术为工业上得到廉价芳烃, 扩展芳烃的原料, 增产芳烃制造了有利的条件。

石油化学工业在某种程度上说是以三烯(乙烯、丙烯、丁二烯)、三苯(苯、甲苯、二甲苯)以及乙炔和萘为基本原料生产一系列有机化工产品、塑料、橡胶、纤维的化学工业, 由此可见芳烃的重要性。苯的最大用途是生产苯乙烯、环己烷和苯酚, 三者合计占苯总消耗量的 90%, 其次是硝基苯、顺丁烯二酸酐、氯苯、链烷基苯等。苯乙烯是橡胶和塑料的主要原料, 主要品种有丁苯橡胶、聚苯乙烯、ABS 树脂等。环己烷是进一步生产尼龙 66 和尼龙 6 的原料。苯酚是重要化工原料, 其产量的一半是用来合成酚醛树脂, 其次是合成双酚 A, 后者是生产环氧树脂、聚碳酸酯的原料。

甲苯本身大部分用作汽油的组分, 其次是大部分作为脱烷基过程及歧化过程的原料, 以生产苯及二甲苯, 其量约占甲苯总消耗量的一半。甲苯是优良的溶剂, 甲苯的化工利用主要是生产三硝基甲苯、苯甲酸、异氰酸酯、甲酚、苄基氯、糖精等。

二甲苯中用量最大的是对二甲苯, 对二甲苯氧化生产对苯二甲酸, 经乙二醇酯化成对苯二甲酸乙二醇酯, 这是生产聚酯纤维和薄膜的原料。邻二甲苯代替传统原料萘氧化制邻苯二甲酸酐最近 10 年得到了很大发展, 邻苯二甲酸酐则是制造增塑剂、醇酸树脂、不饱和聚酯树脂等的原料, 大部分间二甲苯异构化为对二甲苯, 也可氧化制成间苯二甲酸, 代替邻苯二甲酸酐作为不饱和聚酯及醇酸树脂的原料。

萘是制造邻苯二甲酸酐的主要原料, 也是合成染料及医药的重要原料, 例如甲萘酚、乙萘酚、冰染染料中的色酚, 还是生产各种酸性染料、直接性偶氮染料偶合组成等的原料。萘主要生成萘醌, 后者是制造分散染料、活性染料、还原染料的中间体^[5,7]。

参 考 文 献

- 1 Bowman W, Acorsa T A. Chem. Eng. News. 1978, 56 (50): 12
- 2 孙宗海等. 石油芳烃生产工艺与技术. 化学工业出版社, 1986
- 3 Hancock E G. 甲苯、二甲苯及其工业衍生物. 王杰, 白庚辛译. 化学工业出版社, 1987
- 4 Hancock E G. 苯及其工业衍生物. 穆光照等译. 化学工业出版社, 1982
- 5 Lewis F H. From Hydrocarbons to petrochemicals. Gulf Publishing Company, Houston, 1981. 136
- 6 Chauvel A. 烯烃与芳烃的生产. 林泳娴译. 烃加工出版社, 1987

- 7 化学工业部科学技术情报研究所编. 化工产品手册·有机化工原料. 下册, 化学工业出版社, 1985
- 8 中国化学工业年鉴(1995/1996). 中国化工信息中心. 1327
- 9 王兆熊、高晋生等. 焦化产品的精制和利用. 化学工业出版社. 1989
- 10 金秋. 广州化工. 1998, (1): 5

12.2 单环芳烃

12.2.1 含芳烃馏分的来源及加工

单环芳烃是指含一个苯环的芳烃, 或者说是苯及苯的一系列烷基取代物, 其中最重要的是苯、甲苯和二甲苯, 常分别用其英文名称的第一个大写字母代表, 即 B (苯)、T (甲苯) 和 X (二甲苯)。工业上无论采用哪种方法制取时, 一般都不可能仅得到一种芳烃, 一般得到的均是含苯、甲苯和二甲苯, 甚至乙苯等及其他稠环芳烃与相同沸点或含碳原子数相同的烷、烯、二烯烃等的混合物, 甚至还因原料及加工方法的不同而会有含硫、氧、氮等化合物的微量杂质, 统称为含芳烃馏分, 或者简称为 BTX 馏分。由于其原料、来源、组成及加工方法不同而有不同的组成, 需要采用不同的方法再次加工, 才能得到用于制取单个芳烃产品的原料。本节叙述这些含不同芳烃馏分的来源、组成及其加工方法。

苯、甲苯和二甲苯都是重要的化工原料, 是生产合成橡胶、塑料、纤维的基本原料。由其生产的各种产品和人们今天的生活息息相关, 从航空、汽车到纽扣, 应有尽有。由苯、甲苯和二甲苯制造的产品以舒适、耐用、美观、千姿百态、品种繁多而进入每个工业部门、每个家庭。此外, BTX 或单一的芳烃产品均是优良的溶剂, 以及无铅高辛烷值汽油的主要组成部分。

BTX 最早来自煤加工, 炼焦的副产品, 即轻煤焦油馏分中。随着石油炼制工业的发展, 重整技术的开发, BTX 的来源则让位于重整过程, 石油加工过程成为其主要来源。近年来乙烯工业的发展, 生产乙烯技术的不断完善, 经济效益不断改进, 乙烯装置副产裂解轻油中含有大量的苯、甲苯和二甲苯, 而成为 BTX 的又一重要来源。从而使由煤加工得到的 BTX 降为次要的来源, 近年来低级烷烃芳构化制取芳烃取得了引人注目的发展。从长远看, 地球上的石油储量有限, 而煤和低级烷烃的储量丰富。随着石油储量减少, 煤有可能兴起而成为 BTX 的主要来源。

一般, BTX 都是中间产品, 确切地估计其产量是比较困难的。世界苯的生产能力是 3000 多万吨, 从而可粗略估计世界各种来源的 BTX 为数千万吨。以强大的石油炼制工业、乙烯工业和煤炼焦工业为基础, 因而 BTX 的规模庞大、技术先进, 其发展远景是令人鼓舞的^[1~4]。

12.2.1.1 由煤来源的 BTX 及其加工方法

煤的世界储量非常丰富, 估计最终查明的煤储量将要有 10^{12} t, 而石油的储量只有 2×10^{11} t。煤是 BTX 的最早来源, 也可能是将来的主要来源。我国煤炭资源丰富, 因此发展以煤为原料生产 BTX 有着广阔的远景^[5]。

煤是由 70%~80% 的碳元素组成的芳烃群体, 其结构示意图如图 12.2.1-1 所示。由煤的结构图中可以看出存在苯、甲苯、二甲苯等的结构单元, 因此通过煤加工, 或者说通过煤的解体, 即可得到由苯、甲苯和二甲苯等组成的 BTX, 以及萘等其他芳烃。

煤的加工主要有三种过程: 以生产焦炭为主的煤炼焦过程; 生产城市煤气的煤气化过程; 以及正处于开发研究阶段的煤液化过程。在这三种加工过程中, 都可得到一定量的富含苯、甲苯和二甲苯的 BTX 馏分, 但目前工业上有实际意义的只有煤的炼焦过程, 煤气化产量很少,

煤液化由于经济及技术的原因，未有大规模应用。

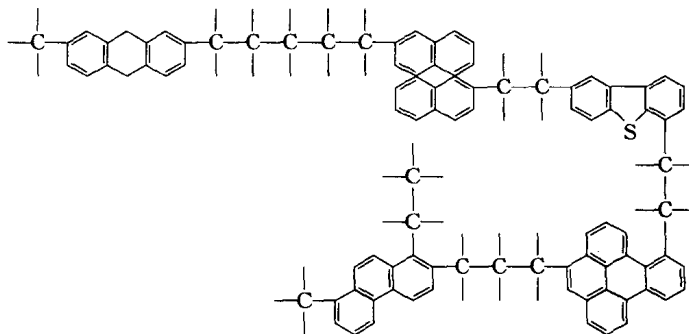


图 12.2.1-1 具有芳烃群体结构的煤结构示意图

(1) 由煤制造 BTX 馏分的途径

① 煤炼焦过程的副产^[6~10] 炼焦过程主要是烟煤的加工工艺，是最为古老的煤化学转化生产方法，其开始于 18 世纪初，当时英国大规模生产铁，用焦炭作为还原剂，以得到焦炭为主的煤的炼焦过程应运而生，并得到不断改进和扩大。随着人们对其副产高芳烃含量的煤焦油和煤气的了解和利用，更促进了该过程的进一步发展。

炼焦过程主要是烟煤，褐煤的炼焦没有实际意义。由于加工的温度及目的不同而有高温低温之分。高温炼焦过程烟煤经焦化生成高温焦炭、高温焦油和焦炉气，其温度在 1000 °C 以上。焦炭是冶金工业的原料，焦炉气为城市煤气，煤焦油为液体产品，其中含有丰富的苯、甲苯、二甲苯馏分。其产率和煤的质量、炼焦工艺条件等有关，典型的产率如表 12.2.1-1。

表 12.2.1-1 炼焦过程典型的产品产率^[6]

产率及组成	炼焦条件		产率及组成	炼焦条件	
	500~700 °C	1200~1350 °C		500~700 °C	1200~1350 °C
产率, L/t 煤	12~16	12~16	二甲苯	12~15	5~10
组成, % (体积)			多烷基苯	5~10	2~3
苯	5~6	60~75	饱和烃	20~25	1~2
甲苯	12~15	12~25	烯烃	25~30	2~3
乙苯	2~3	1~2	含氧、氮硫化物	0.2~2.0	0.2~2.0

低温炼焦过程（或称煤干馏过程）主要以生产低温焦炭为主，此外还有低温焦油、水和少量煤气。高温炼焦过程则生产冶金用焦炭，规模较大。副产的 BTX 馏分、重焦油和焦炉气由炼焦炉中分出，经冷却、油洗、吸收、吸附后，焦炉气用作城市煤气，煤焦油经蒸馏去除苯头馏分及较重的馏分后即得到 BTX。与高温焦炭相比，低温焦炭中含氢、氧和液体成分较多，含碳较少，其工业上重要性要小得多。但对于褐煤来说，低温干馏才有实用意义。

炼焦过程产生的焦炉气首先被冷却除去重焦油，然后再通过洗涤及吸收设备，用高沸点的煤焦油作洗涤剂及吸收剂，由焦炉气中将苯、甲苯及二甲苯等轻焦油及部分重焦油回收。气体为焦炉煤气，用作燃料。回收的煤焦油再经蒸馏分成粗苯、杂酚油及 300~350 °C 的高沸点馏分，后者即为洗涤及吸收用高沸点馏分。吸收过程一般是在室温及油气体积比为 (3~4) / 1000 的条件下进行，典型的 Wodhall-Ducham 粗苯回收过程如图 12.2.1-2。

② 煤的气化过程的副产^[6~8,11~16] 煤的气化过程是把固态煤完全转化为燃料气的过程。煤在 800~1500 °C、并有水蒸气、氯气或空气作为气化剂，以自热的形式进行气化。固定床气化法是生产空气煤气和水煤气的传统方法，可连续或间歇生产。采用圆筒形反应器（或者称