

中等职业学校规划教材·化工中级技工教材

有机化工

YOUJI HUAGONG GONGYI

丁惠平 主编 刘胜伟 主审

工艺



化学工业出版社

中等职业学校规划教材·化工中级技工教材

有机化工工艺

丁惠平 主编
刘胜伟 主审

江苏工业学院图书馆
藏书章



化学工业出版社

·北京·

本书主要包括基本有机化工原料及有机化工生产中的基本概念及催化剂, 烃类裂解及裂解气的分离, 重要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及相关高聚物。本书对产品的性质和用途、工业生产方法、生产原理、工艺条件选择、工艺流程等进行了详细阐述, 并结合生产实际对化工生产中的操作技术、环境保护等方面进行了介绍, 对部分产品的发展前景进行了展望。

本教材内容通俗易懂、涉及面宽, 突出实际技能训练, 为满足不同类型专业的需要, 增添了教学大纲中未作要求的一些新知识和新技能。

本书是由全国化工高级技工教育教学指导委员会领导组织编写的全国化工中级技工教材, 也可作为化工企业工人培训教材使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化工工艺/丁惠平主编. —北京: 化学工业出版社, 2008.3

中等职业学校规划教材·化工中级技工教材
ISBN 978-7-122-02175-5

I. 有… II. 丁… 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 (2008) 第 021584 号

责任编辑: 旷英姿 于 卉

文字编辑: 管景岩

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 朱 曦

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 283 千字 2008 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 19.00 元

版权所有 违者必究

中等职业学校规划教材

全国化工中级技工教材编审委员会

主 任 毛民海

副主任 (按姓名笔画排序)

王黎明	刘 雄	苏靖林	张文兵	张秋生
律国辉	曾繁京			

委 员 (按姓名笔画排序)

马武飏	王 宁	王跃武	王黎明	毛民海
刘 雄	米俊峰	苏靖林	李文原	李晓阳
何迎建	宋易骏	张 荣	张文兵	张秋生
陈建军	林远昌	周仕安	郑 骏	胡仲胜
律国辉	郭养安	董吉川	韩 谦	韩立君
程家树	曾繁京	雷 俊		

前 言

本书是根据中国化工教育协会批准颁布的《全国化工中级技工教学计划》，由全国化工高级技工教育教学指导委员会领导组织编写的全国化工中级技工教材，也可作为化工企业工人培训教材使用。

本书主要介绍基本有机化工原料及有机化工生产中的基本概念及催化剂，烃类裂解及裂解气的分离，甲醇、甲醛、乙醛、乙酸、环氧乙烷、丙烯腈、乙苯、苯乙烯等产品的生产原理、工艺条件、工艺流程和部分典型设备及高聚物简介。本书既对产品的性质和用途、工业生产方法、生产原理、工艺条件选择、工艺流程等进行详细阐述，又结合生产实际对化工生产中的操作技术、环境保护等方面进行了介绍，还对部分产品的发展前景进行了展望。为了体现工艺不断发展的特点，本书尽量采用现阶段的新工艺或有发展潜力的工艺。

为了体现中级技工的培训特点，本教材内容力求通俗易懂、涉及面宽，突出实际技能训练。本书按“掌握”、“理解”和“了解”三个层次编写，在每章开头的“学习目标”中均有明确的说明以分清主次。每章末的阅读材料内容丰富、趣味性强，是对教材内容的补充，以提高学生的学习兴趣。

本书在处理量和单位问题时执行国家标准（GB 3100~3102—93），统一使用我国法定计量单位。本书为满足不同类型专业的需要，增添了教学大纲中未作要求的一些新知识和新技能。教学中各校可根据需要选用教学内容，以体现灵活性。

本书由河南化工高级技校丁惠平主编，山东化工高级技校刘胜伟主审。全书共分九章。绪论，第一、二、五章由丁惠平编写；第三、四章由新疆化工学校陈晓峰编写；第六、九章由南京化工技工学校孔芸编写；第七、八章由陕西工业技术学院李大路编写。全书由丁惠平统稿。

本教材在编写过程中得到中国化工教育协会、全国化工高级技工教育教学指导委员会、化学工业出版社及相关学校领导 and 同行们的大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于编者水平所限，不完善之处在所难免，敬请读者和同行们批评指正。

编者

2008年1月

目 录

绪论	1	阅读材料 化工	15
一、有机化工及其在国民生产中的作用	1	复习思考题	16
二、有机化工产品的发展概况	1	第二章 有机化工生产中的基本概念及催化剂	17
三、有机化工生产的特点	2	第一节 有机化工生产中的基本概念	17
四、有机化学工艺学的性质、任务和学习方法	2	一、转化率、产率和收率	17
复习思考题	2	二、空间速度、接触时间和消耗定额	18
第一章 基本有机化工生产原料	3	第二节 催化剂	18
第一节 石油及其加工	3	一、催化剂及其组成	18
一、石油及油田气	3	二、固体催化剂的物理特性	19
二、石油加工及炼厂气	3	三、固体催化剂的活化和再生	20
第二节 煤及其化工利用	7	四、催化剂的作用及对工业催化剂的要求	20
一、煤的焦化	7	本章小结	21
二、煤的气化和液化	8	阅读材料 羊毛不仅出在羊身上	21
三、煤生产电石	9	复习思考题	21
第三节 天然气及其化工利用	9	第三章 烃类热裂解	23
一、天然气的组成及分类	9	第一节 乙烯、丙烯的性质及其用途	23
二、天然气的化工利用	9	一、物理性质	23
第四节 生物质及其化工利用	10	二、化学性质及用途	23
一、生物质及其分类	10	第二节 热裂解反应原理	24
二、生物质的化工利用	11	一、热裂解过程的化学反应	24
第五节 有机化工生产的主要产品	11	二、烃类裂解反应的特点	27
一、碳一系列产品	11	第三节 裂解过程的影响因素	27
二、碳二系列产品	12	一、裂解温度和停留时间	27
三、碳三系列产品	12	二、裂解反应的压力和稀释剂	29
四、碳四系列产品	13	第四节 裂解生产乙烯的方法及工艺	30
五、芳烃系列产品	13	一、裂解方法	30
六、合成高分子化工产品	14		
七、功能高分子材料	14		
八、精细化工主要产品	14		
本章小结	15		

二、管式炉裂解	31	三、甲醇合成的工艺流程	79
三、裂解气的激冷、能量的回收及 利用	38	四、甲醇合成的主要设备	81
四、其他裂解方法简介	42	五、甲醇合成工段开停车及操作 要点（以低压法为例）	84
本章小结	44	六、甲醇合成的异常现象及处理 方法	85
阅读材料 乙烯生产在石油化工中的 作用和地位	45	第五节 甲醇精馏	85
复习思考题	45	一、甲醇精馏的原理	85
第四章 裂解气的分离	47	二、甲醇精馏的工艺流程	86
第一节 裂解气的组成和分离要求 ..	47	三、甲醇精馏的主要设备	88
第二节 裂解气的净化和压缩	48	四、甲醇精馏工段的开、停车及 操作要点（以双效三塔精馏 为例）	89
一、酸性气体的脱除	48	五、甲醇精馏过程中的常见异常 现象及处理方法	91
二、脱水	50	第六节 甲醛的生产	91
三、脱炔和脱一氧化碳	52	一、甲醛的性质和用途	91
四、裂解气的压缩	55	二、甲醛的生产方法	92
第三节 深冷分离法	56	本章小结	95
一、深冷分离流程	56	阅读材料 甲醇汽油	96
二、脱甲烷过程	58	复习思考题	96
三、乙烯塔和丙烯塔	59	第六章 乙醛与乙酸的生产	98
四、能量的合理利用	60	第一节 乙醛的生产	98
五、热泵	63	一、乙醛的性质和用途	98
本章小结	64	二、乙醛的生产方法	98
阅读材料 塑料新用途	65	三、乙炔液相水合法生产乙醛	99
复习思考题	65	四、乙烯液相氧化法生产乙醛	104
第五章 甲醇与甲醛的生产	67	第二节 乙酸的生产	111
第一节 甲醇概述	67	一、乙酸的性质及用途	111
一、甲醇的性质和用途	67	二、乙酸的生产方法	111
二、生产甲醇的原料	68	三、乙醛氧化生产乙酸	112
第二节 甲醇原料气制备	68	四、甲醇低压碳化生产乙酸	118
一、固定层间歇法	68	本章小结	120
二、固定层加压连续气化法	70	阅读材料 醋酸合成新工艺	121
三、水煤浆加压气化法	71	复习思考题	121
第三节 甲醇原料气的净化	72	第七章 环氧乙烷和丙烯腈的生产	122
一、原料气的脱硫	73	第一节 环氧乙烷的生产	122
二、一氧化碳的变换和原料气 脱硫	74	一、环氧乙烷的性质和用途	122
三、原料气中二氧化碳的脱除	75	二、乙烯直接氧化法制环氧乙 烷的反应原理	124
四、原料气精脱硫	77	三、乙烯环氧化的工艺条件	125
第四节 甲醇合成	77		
一、甲醇合成原理及催化剂	77		
二、甲醇合成的影响因素	78		

四、乙烯氧氯化法合成环氧乙烷的工艺流程·····	127	四、工艺流程·····	149
五、环氧乙烷生产的安全技术·····	128	五、生产中不正常现象的发生原因及处理方法(等温反应器)·····	152
第二节 丙烯腈的生产·····	130	六、苯乙烯的其他生产方法简介·····	153
一、丙烯腈的性质和用途·····	130	本章小结·····	154
二、丙烯氨氧化法(氧化偶联)生产丙烯腈·····	130	阅读材料 乙苯生产工艺技术的发展·····	154
三、丙烯氨氧化反应的影响因素·····	131	复习思考题·····	155
四、丙烯氨氧化生产丙烯腈的工艺流程·····	133	第九章 高聚物简介 ·····	156
五、丙烯腈生产过程中的废物处理·····	136	第一节 概述·····	156
六、丙烯腈生产的安全技术·····	136	一、高聚物的基本概念·····	156
本章小结·····	138	二、聚合反应的实施方法·····	159
阅读材料 室内装修污染·····	139	第二节 合成树脂与塑料·····	160
复习思考题·····	139	一、合成树脂与塑料·····	160
第八章 乙苯及苯乙烯的生产 ·····	140	二、塑料的分类与组成·····	160
第一节 乙苯的生产·····	140	三、聚氯乙烯·····	161
一、乙苯的性质和用途·····	140	四、常见的树脂与塑料·····	164
二、催化剂·····	141	第三节 合成橡胶·····	165
三、反应原理·····	141	一、合成橡胶的定义与分类·····	165
四、烷基化反应的影响因素·····	142	二、常见的合成橡胶·····	166
五、工艺流程·····	143	第四节 合成纤维·····	167
六、生产中不正常现象的发生原因及处理方法·····	145	一、合成纤维的定义与分类·····	168
第二节 苯乙烯的生产·····	146	二、常见的合成纤维·····	168
一、苯乙烯的性质、用途及合成方法简介·····	146	本章小结·····	170
二、乙苯脱氢反应原理·····	146	阅读材料 植物材料制造汽车零部件·····	171
三、影响乙苯脱氢的因素·····	147	复习思考题·····	171
		参考文献·····	172

绪 论

一、有机化工及其在国民生产中的作用

有机化学工业是通过有机合成的方法生产有机化工产品的工业，是化工工业的重要组成部分。

按产品的性能及其在有机工业和国民经济中所起的作用，有机化学工业可分为三大门类：基本有机化学工业、有机精细化学工业和高分子化学工业。

基本有机化学工业简称基本有机化工，它是利用天然气、石油、煤及生物质等资源，通过化学加工的方法，生产烃、醇、醚、醛、酮、羧酸、酯、烃的卤素衍生物等有机化合物产品的工业。基本有机化工产品可作溶剂、萃取剂、抗冻剂；最主要的是作为有机化工原料，经过进一步加工制成应用更为广泛的有机化工产品，如高分子合成材料、洗涤剂、水质稳定剂、染料、香料、阻燃剂、农药、涂料、增塑剂等等。

有机精细化学工业是将基本有机化工产品进行深度加工，制成药物、染料、香料、农药、添加剂等产品的工业。有机精细化工产品结构复杂，品种繁多，生产质量要求高，但生产规模较小。

高分子化学工业是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。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。

由此可见，基本有机化学工业是其他有机化学工业的基础，没有基本有机化学工业，其他有机化学工业就无从谈起。因此，世界各国都在大力发展基本有机化学工业。由于篇幅有限，本书也重点讨论基本有机化工产品的生产。

二、有机化工产品的发展概况

利用农林副产品获取有机化学工业的原料和产品，已具有悠久的历史，如农副产品经发酵生乙醇等。农作物的皮、壳、秆水解制糠醛，木材干馏制取甲醇等等。20世纪初，基本有机化学工业形成独立的工业部门，1910年开始将乙炔用于生产基本有机化工产品，如乙醇、乙醛、氯乙烯、丙酮等，这一时期的化学工业是以煤为基础原料建立起来的，因此称为煤化学工业。

20世纪40年代末期，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，如将石油馏分经高温裂解，生产乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯等重要有机化工产品。因为这种生产方法成本低、方法简单，因此以石油、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广泛关注并且发展迅速。

从世界范围看，世界石油资源比煤资源少得多。我国也是一个富煤、贫油、少气的国家。与石油和天然气储量相比，我国的煤储量相当丰富，煤资源总量为 $1.5 \times 10^{12} \text{t}$ 。占世界

储量的 10.1%，因此从我国能源结构和国家能源安全考虑，我国应加速大型煤气化方法开发和煤的液化。

三、有机化工生产的特点

1. 原料资源丰富

自然界中蕴藏着丰富的煤、石油及天然气，为有机化工生产提供了丰富的原料资源。

2. 生产路线多

有机化工产品的同一产品可用几种不同的原料生产。如乙醛可以由乙烯氧化法生产，也可以由乙炔水合法生产；氯乙烯的生产可以采用电石乙炔法，也可采用二氯乙烷法。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。

另外，同一原料可以制取不同产品，如乙炔可以生产氯乙烯、乙酸乙烯^①等。

3. 综合利用率

生产过程对于各种原料、中间产物、主要产物、副产物等可尽量做到物尽其用，以提高经济效益。例如用石油裂解制乙烯时，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。又例如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。

4. 广泛采用新技术

有机化工生产中广泛采用了诸如催化技术、高低温技术、高低压技术、防腐技术、分离技术与自动控制技术等近代科学技术成就，从而提高了生产技术效率，降低了生产成本，改进了产品质量。

5. 处理物料危险性大，安全技术要求高

有机化工生产中所采用的原料和得到的产品，副产品大多数易燃、易爆、毒性大、腐蚀性大，为了避免和减少事故的发生，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。

四、有机化学工艺学的性质、任务和学习方法

有机化工工艺学是有机化学工艺专业的一门专业课，其主要任务是学习基本有机化工典型反应的规律，主要产品生产的反应原理、生产方法、工艺过程和主要设备等。

本课程强调工程技术观点，重视学生智力的开发和能力的培养，注重理论联系实际，提高学生分析和解决工程实际问题的能力。



复习思考题

- 0-1 什么是有机化学工业？什么是基本有机化学工业？
- 0-2 简述基本有机化工的生产特点。
- 0-3 基本有机化工工艺学课程的学习任务是什么？怎样才能学好这门课程？

① 乙酸乙烯为“乙酸乙烯酯”的俗称。

第一章 基本有机化工生产原料



学习目标

1. 掌握基本有机化学工业原料的化学加工及其产品。
2. 了解基本有机化工产品加工的原理、工艺条件及工艺流程。

基本有机化工生产的原料主要是煤、石油、天然气及生物质资源等，除此以外，还需用一些无机化工产品，诸如硫酸、烧碱、氨、氧、氮等作为原料或辅助材料。运用各种化学方法加工这些自然资源，可以得到乙烯、丙烯、丁二烯、不饱和烃、苯、甲苯等芳香烃以及合成气等有机原料。从这些有机原料出发可以生产许多重要的有机化工产品。

我国煤、石油和天然气的开采量较为可观，为基本有机化学工业的发展提供了较丰富的原料来源。另外，一些农、林副产品，农业废弃物及含有大量生物质的城市垃圾是主要的生物质资源，开发、利用这些生物质资源来生产基本有机化工原料和产品也具有重要的意义。

第一节 石油及其加工

一、石油及油田气

石油是一种有气味的黏稠状液体，不溶于水，色泽由黄到黑褐色，色泽深浅与密度大小有关，也与其组成有关。石油组成非常复杂，主要是由碳、氢两种元素组成的各种烃类并有少量含氮、硫、氧的化合物，各种元素的平均含量为：C 83%~87%，H 11%~14%，O、S、N 1%左右。

石油中所含烃类有烷烃、环烷烃和芳香烃，没有烯烃和炔烃。根据其含烃类主要成分不同，把石油分为三大类：烷基石油（石蜡基石油）、环烷基石油（沥青基石油）和中间基石油。我国产的石油大多属于烷基石油，如大庆原油就是一种低硫、低胶质、高烷烃类石油。

开采石油时，伴随着石油从油井中采出的气体称为“油田气”或“石油伴生气”。其主要成分是低级饱和烃，其中含有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷及少量轻汽油，此外还含有杂质硫化氢、硫醇等。根据甲烷含量的多少，油田气又分为干气和湿气两种，但多为湿气。油田气产量很大，也是烷烃的重要来源。

二、石油加工及炼厂气

从地下开采出来的未加工处理的石油称为原油。原油一般不直接利用，需经过加工炼制，制成各种石油产品，如轻汽油、汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡、沥青等等。将原油

加工成各种石油产品的过程称为石油加工（石油炼制），简称炼油。表 1-1 为原油中各类产品的沸点范围。

表 1-1 原油中各类产品的沸点范围

产 品		沸点范围/℃	大致组成	用 途
石油气		37	C ₁ ~C ₄	燃料、化工原料
粗汽油	石油醚	37~57	C ₅ ~C ₆	溶剂
	汽油	57~107	C ₇ ~C ₉	溶剂、内燃机燃料
	溶剂油	147~197	C ₉ ~C ₁₁	溶剂
煤油	航空煤油	132~232	C ₁₀ ~C ₁₅	喷气式飞机燃料油
	煤油	157~307	C ₁₁ ~C ₁₈	点灯、燃料、工业洗涤油
柴油		177~347	C ₁₆ ~C ₁₈	柴油机燃料
机械油		347 以上	C ₁₆ ~C ₂₀	机械润滑
凡士林		347 以上	C ₁₈ ~C ₂₂	制药、除锈涂料
石蜡		347 以上	C ₂₀ ~C ₂₄	制皂、蜡烛、脂肪酸、造型等
燃料油		347 以上		船用燃料、锅炉燃料
沥青		347 以上		防腐绝缘材料、铺路及建筑材料
石油焦				制电石、炭精棒等

石油的加工主要包括蒸馏、催化裂化、加氢精制、焦化、催化重整、脱蜡和溶剂抽提等工艺过程。下面简单介绍几种与基本有机化工有关的石油加工方法。

1. 石油常减压蒸馏

石油常减压蒸馏是利用原油中所含各组分沸点的不同，以物理方法进行分离的工艺手段。常减压蒸馏先是在常压下进行蒸馏操作，为了进一步分离重组分，根据物质的沸点随压力降低而下降的原理，再在减压条件下进行蒸馏操作。

开采出来的原油中伴有水，水中溶解有 NaCl、CaCl₂、MgCl₂ 等盐类。这些盐类能造成蒸馏设备的腐蚀及炉管结垢，降低加热炉传热效果，并且高的含水量会使能耗增高，因此在原油蒸馏前要进行脱盐脱水处理，处理后要求含水量不超过 0.2%，含盐量不超过 0.05kg/m³。在加工含硫原油原料时，应在加工过程中加入适当碱性中和剂和缓蚀剂，以减少设备的腐蚀。常减压蒸馏流程如图 1-1。

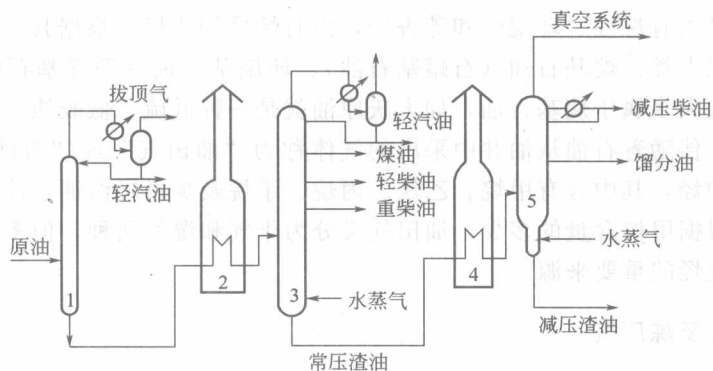


图 1-1 原油常减压蒸馏流程

1—初馏塔；2—常压加热炉；3—常压塔；4—减压加热炉；5—减压塔

将原油预热至 220~240℃后，入初馏塔 1。轻烃由初馏塔塔顶蒸出，经冷却后进入分离器，分离出水和未凝气体（称为拔顶气），约占原油质量的 0.15%~0.4%。拔顶气中含乙烷约 2%~4%，丙烷 30%左右，丁烷 40%~50%，还有少量的 C₅ 和 C₅ 以上的组分。拔顶气一般作为燃料用，也是生产乙烯的裂解原料。

初馏塔顶蒸出的轻汽油（也称石脑油）是催化重整装置生产芳烃的原料，也是生产乙烯的裂解原料。初馏塔塔底油送常压加热炉 2 加热至 360~370℃，入常压塔 3 进行常压蒸馏，在常压塔上部塔侧的不同高度分割出轻汽油、煤油、轻柴油、重柴油等馏分，一般把侧线产品统称为常压馏分油。塔底为常压渣油。常压馏分油可作为生产乙烯的裂解原料，轻汽油和重柴油分别是催化重整和催化裂化的原料。常压渣油从常压塔底部经减压加热炉 4 加热后进入减压塔 5，在减压塔侧线分离出减压柴油和馏分油后，塔底为减压渣油，减压渣油可用于生产石油焦或石油沥青。

2. 催化裂化

裂化属于化学加工过程，有热裂化和催化裂化两种工艺。热裂化是以加热的方法，在 470~520℃和一定压力下进行的裂化。催化裂化是在催化剂的作用下，在 500℃左右温度下进行的裂化。催化裂化的目的是将不能用作轻质燃料的常减压馏分油加工成辛烷值较高的汽油等轻质燃料。

工业上采用的催化裂化装置主要有以硅铝酸为催化剂的流化床催化裂化（FCC）和以高活性稀土型 Y 分子筛为催化剂的提升管催化裂化两种。流化床催化裂化的工艺流程如图 1-2 所示。

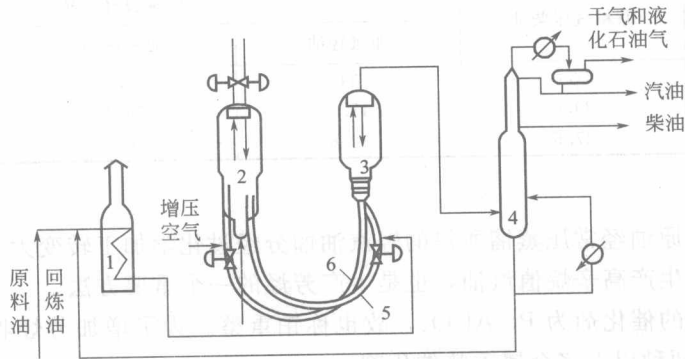


图 1-2 流化床催化裂化工艺流程

1—加热炉；2—再生器；3—反应器；4—分馏塔；5—提升管（I）；6—提升管（II）

催化裂化原料油经加热炉 1 预热至 360~380℃，用喷嘴雾化，喷入提升管（I）5 的上部，与在再生器 2 再生后的高温催化剂接触而迅速汽化，油气带着催化剂一起上升经分布板进入反应器 3，在此进行裂解反应，反应温度主要依靠催化剂循环量和原料油入口温度来控制。催化裂化是吸热反应，所需反应热借高温催化剂的显热供给，反应温度保持在 420~450℃。经催化裂化后的催化剂，温度降低，且因表面附着大量焦炭而失活，失活的催化剂经提升管（II）6 借高温增压空气送还再生器 2，在再生器进行烧焦再生，再生温度为 570~600℃，再生后的高温催化剂又经提升管（I）5 循环进行催化裂化。催化裂化产物经二级旋风分离器分离掉所夹带的绝大部分催化剂粉末后，离开反应器进入分馏塔 4，分馏出柴油、汽油等馏分油，同时副产干气（C₂ 以下）和液化石油气（C₃~C₄）。液化石油气的质量收率为 7%~10%，其组成与所用原料、催化剂及反应条件有关。

液化石油气是宝贵的基本有机化工原料，它所含的丙烯、正丁烯都可直接用于生产各种基本有机化工产品，它所含的正构烷烃是生产乙烯的裂解原料。

3. 催化加氢

催化加氢是指在氢存在下进行的催化裂化过程。加氢裂化可由重质油生产汽油、航空煤油、低凝点柴油等，所得产品质量好、收率高。催化加氢是现代炼油工业的主要加工方法之一。

催化裂化所用催化剂有贵金属 (Pt、Pd) 和非贵金属 (Ni、Mo、W) 两种，常用的载体为固体酸，如硅酸铝分子筛等。将重质馏分油 (如减压柴油) 在催化剂存在下，在 10~20MPa 和 430~450℃ 条件下进行加氢裂解，可得到优质的汽油、煤油、柴油。

加氢裂化过程发生的主要反应有：烷烃加氢裂化生成分子较小的烷烃、正构烷烃的异构化、多环烷烃的开环裂化和多环芳烃的加氢开环裂化，并可同时发生有机含硫化物和有机含氮化合物的氢解。加氢裂化产品中含不饱和烃少，重芳烃少，杂质含量少，而异构烷烃含量较高。

减压柴油中重芳烃含量高，不宜作生产乙烯的裂解原料。但经加氢裂解后所得的加氢减压柴油，虽仍属重质油，但重芳烃含量显著减少，就可作生产乙烯的裂解原料，加氢裂化过程所产生的低级烷烃 (正乙烷、异丁烷) 等也是有用的化工原料。表 1-2 为减压柴油裂解产品组成。

表 1-2 减压柴油裂解产品组成 (质量分数)/%

组 成	原料减压柴油	加氢裂解产品		
		加氢轻油	加氢汽油	加氢减压柴油
烷烃	22.5	24	27.7	74
环烷烃	39.0	43.2	56.1	24.6
芳烃	37.5	32.6	16.2	1.2

4. 催化重整

催化重整是使原油经常压蒸馏所得的轻汽油馏分经过化学加工转变为芳烃的化学加工过程。该法不仅用于生产高辛烷值汽油，也是生产芳烃的一个重要方法。

催化重整常用的催化剂为 Pt/Al₂O₃，故也称铂重整。为了增加芳烃收率，近年来发展了铂-铼、铂-铱等两种以上多金属重整催化剂。

催化重整过程所发生的化学反应主要有环烷烃脱氢异构化、环烷烃异构化脱氢、烷烃脱氢芳构化、正构烷烃的异构化和加氢裂化等反应。

经重整得到的重整汽油含芳烃约 30%~50%，从重整汽油中提取芳烃常用液-液萃取的方法。即用一种对芳烃和非芳烃具有不同溶解能力的溶剂 (乙二醇醚、环丁砜等)，将重整汽油中的芳烃萃取出来后，将溶剂分离掉，经水洗后获得基本纯净的芳烃混合物，再经精馏得到苯、甲苯和二甲苯等产品。催化重整的工艺流程主要由预处理、催化重整、萃取和精馏三部分组成。预处理及催化重整部分的工艺流程如图 1-3 所示。

催化重整的原料油不宜过重，终沸点一般不高于 200℃。重整过程对原料油杂质含量有严格要求。砷、铝、钼、汞、硫、有机氮化物等都会使催化剂中毒而失去活性，对砷尤其敏感，因此原料油含砷量不宜大于 1×10⁻⁷。原料油需先脱除砷，再经加氢精制脱去有机硫和有机氮等有害杂质，以避免催化剂中毒而失去活性。

原料油预处理后进入重整装置。重整反应温度 500℃ 左右，压力大约 2MPa。反应在绝

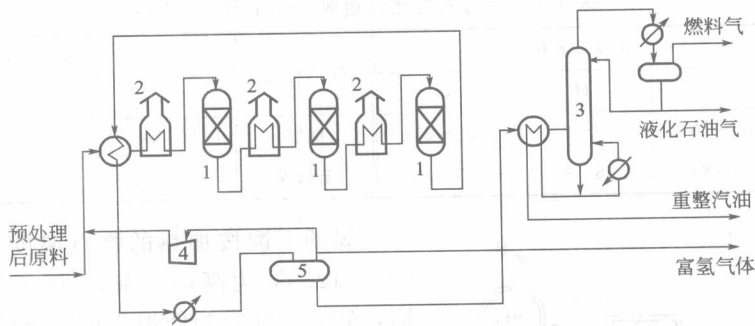


图 1-3 催化重整工艺流程

1—反应器；2—加热炉；3—稳定塔；4—循环压缩机；5—分离器

热条件下进行。由于环烷烃和烷烃的芳构化反应都是强吸热反应，为了保持一定的反应温度，一般重整反应器由三个或四个反应器串联，中间设反应炉，以补偿反应所吸收的热量。从最后一个反应器出来的物料，经冷却后进入分离器 5 分离出富氢循环气（多余部分排出），所得液体入稳定塔 3，脱去轻组分（燃料气和液化石油气）后，得到重整汽油。重整汽油经溶剂萃取后，萃取油可混入商品汽油，萃取液分离掉溶剂和水洗后，再经精馏可得到苯、甲苯、二甲苯以及 C_9 芳烃。

5. 炼厂气

炼厂气是炼油厂在石油加工过程中副产气体的总称。它主要包括常减压蒸馏的拔顶气、催化裂化气、热裂化气、焦化和催化重整气等等。它们都是生产烯烃的裂解原料。炼厂气可分为干气（气态烃）和液化气（液态烃）两种。干气主要含有 H_2 、 C_2H_6 、 C_2H_2 等不凝气体；液化气主要组成是 C_3 、 C_4 以及 C_5 以上组分，经压缩冷却后呈液态，可存放于储罐中。

炼厂气主要是从裂化及重整过程中获得的。炼厂气的组成是根据不同的装置及操作、使用时间的调配而变动的，没有固定的组成。

综上所述，从石油中获取基本有机化工原料，大约需要以下几个步骤。首先要石油开采，同时获得油田气或天然气；其次是将石油加工，获得各种液体石油产品，并得到炼厂气。

第二节 煤及其化工利用

煤是一种主要由碳、氢、氧、硫等的化合物所组成的固体可燃烧矿物质，是自然界储量最丰富的资源。我国的煤资源也极为丰富，因此从长远看，发展以煤为原料的基本有机化学工业有重要意义。

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，有机物则主要是由碳、氢、氧及少量氮、硫等元素组成的。各种煤所含碳、氢、氧元素见表 1-3。

煤的化学加工方法很多，主要有焦化、汽化、液化和生产电石，下面作简单介绍。

一、煤的焦化

将煤隔绝空气加热，随着温度的升高，煤中有机物逐渐分解，其中的挥发性物质呈气态逸出，残留的不挥发性产物就是焦炭和半焦。煤的这种加工方法叫作煤的干馏。

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

煤的干馏按加热的终点温度不同分为三种：900~1200℃为高温干馏，700~900℃为中温干馏，500~700℃为低温干馏。煤的高温干馏简称煤的焦化，是将粉煤制成球状，在炼焦炉内隔绝空气加热到1000℃左右，煤发生焦化分解，生成气体产物和固体产物焦。焦化生产的焦炭可供炼铁和生产电石。焦化过程所得的气体产物，由炼焦炉上部集气管引出，这种气体叫“出炉煤气”。出炉煤气主要由氢、甲烷、乙烯及少量其他烯烃、一氧化碳、氮、二氧化碳、氧、氨、芳烃、焦油、硫化氢、水等组成，经冷却、吸收、分离处理后，可以得到煤焦油、粗苯、氨、水及焦炉气等，其中对生产有机原料最有用途的是煤焦油、粗苯和焦炉气。煤焦油主要含有芳香烃、含氮化合物、含氧化合物等重要有机化合物；而粗苯主要含有苯、甲苯、二甲苯、三甲苯及少量的不饱和烃类和硫化物以及少量的酚类和吡啶等；

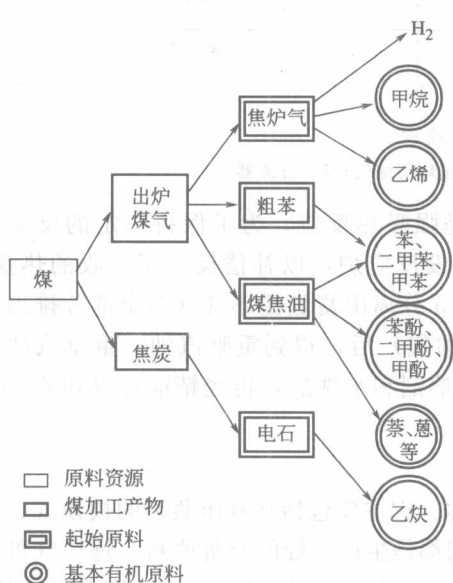


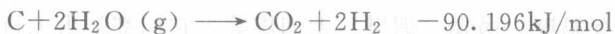
图 1-4 由煤高温炼焦制取的基本有机原料

焦炉气主要含有氢、甲烷、乙烷、乙烯、一氧化碳、氮等。由煤高温炼焦制取的基本有机原料如图 1-4 所示。

二、煤的气化和液化

煤的气化是由气化剂（空气，氧，含氧化合物如水蒸气、二氧化碳）吹过灼热的煤层，在高温常压状态下，将煤中的有机物转化成 CO、H₂ 等气体的过程。煤的气化是获得基本有机化工原料 CO、H₂（合成气）的一个主要途径。

工业上由煤生产合成气的方法有固定床气化法和沸腾床气化法两种。固定床气化法是将水蒸气通入炽热的煤层，使其发生下列反应而转化为合成气。



上述反应都是吸热反应，如果连续通入水蒸气，煤层的温度会逐渐下降。因此，为了保持煤层温度，应交替地向炉内通入空气和水蒸气。当向炉内通入空气时，煤燃料放出热量，加热煤层；当向炉内通入水蒸气时，水蒸气在高温下与煤作用生成水煤气。水煤气的组成大致是：H₂ 48.4%，CO 38.5%，CO₂ 6.2%，N₂ 6.4%，CH₄ 0.5%，O₂ 0.2%。由 H₂ 和 CO 合成甲醇、醛、酮、芳香烃和氨等化工产品。

煤的液化是在催化剂作用下，在高温、高压条件下，煤与氢进行反应生成液体产品——

人造石油。如果进一步加工，可获得基本有机化工原料。

三、煤生产电石

将煤的炼焦产物焦炭与生石灰加入电炉内，在炉内电极弧光形成的 2000~2200℃ 的高温下熔融可制得电石。反应式如下：



电石的主要成分是碳化钙，另外还含有硫、磷等杂质。电石是生产乙炔的重要原料。如下反应：



因为工业电石中含有硫化物、磷化物、砷化物、硅化物等杂质，这些杂质与水反应生成硫化氢、磷化氢、砷化氢和硅化氢等有害气体，故由电石水解制得的乙炔是不纯的，须进行精制。

第三节 天然气及其化工利用

一、天然气的组成及分类

天然气是埋藏在地下不同深度地层中的可燃性气体。它主要由甲烷、乙烷、丙烷与丁烷组成，并含有少量戊烷以上的重组分以及二氧化碳、氮、硫化氢、氨等杂质。

天然气有干气（贫气）和湿气（富气）之分。干气含有丰富的甲烷，通常含甲烷 80%~90%，个别的甲烷含量达 98.9%。干气很难液化。湿气含有较多的乙烷、丙烷和丁烷等。湿气经压缩、低温处理后易液化。

我国的天然气大多数是干气，其组成随产地而异。表 1-4 为天然气的代表性组成。

表 1-4 天然气的代表性组成

组分含量(体积分数)/%					热值/(kJ/m ³)
CH ₄	C ₂ 以上	CO ₂	H ₂	H ₂ S	
96.5		1.4	2.1		38738
86.7	9.5	1.7	2.1		37683
67.6	31.3		1.1		49063
16.2		30.4	7.4		64965
23.6	69.7	2.5	1.3	2.9	58333
51.3	10.4	0.1	38.2		27885

二、天然气的化工利用

天然气可作为燃料，也可以作为化工原料。天然气中的甲烷经化学加工可以制成合成气 (CO+H₂)，经裂化可以产生乙炔，也可直接用以生产多种有机化工产品。天然气的化学加工方向见图 1-5。