

中等专业学校教材

# 基本有机合成工艺学

上册

兰州化工学校 杭州化工学校 合編

化学工业出版社

中等专业学校教材

---

# 基本有机合成工艺学

上册

兰州化工学校 杭州化工学校 合編

化学工业出版社

本书系根据化学工业部教育司 1964 年制订的中等专业学校“基本有机合成工艺学教学大纲（草案）”编写的，可作为中等专业学校基本有机合成工艺专业的试用教科书，也可作为有关工程技术人员的参考用书。

全书分上、下两册出版：上册包括绪论、基本有机合成工业的原料来源、乙烯、乙醇、丁二烯、乙苯和苯乙烯的生产等章；下册包括乙炔、氯乙烯、乙醛、醋酸和醋酐、甲醇和甲醛的生产等章；对于有关的基本概念和工艺计算则分别于各有关章节中叙述。

本书由化学工业部中专基本有机合成工艺学教材编审小组讨论，兰州化工学校吴章奶、杭州化工学校李祥麟两位同志编写，并经天津大学陈洪鈞同志审阅。

中等专业学校教材  
**基本有机合成工艺学**  
上册

兰州化工学校 合編  
杭州化工学校

\* \* \*

化学工业出版社出版（北京安定门外和平里七区八号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第 120 号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：850×1168毫米1/32 1965年12月北京第1版  
印张：4 7/8 1965年12月北京第1版第1次印刷  
字数：125,000 印数：1—5,042  
定价：（科四） 0.85 元 书号：K15063·1015

## 序 言

本书是根据化学工业部教育司 1964 年制訂的中等专业学校“基本有机合成工艺学”教学大綱（草案）編写的。

由于基本有机合成工业的产品品种繁多，而学校的教学時間有限，故本书在編写过程中注意从中专学生的实际水平出发，进一步貫徹执行了“少而精”原則。对产品品种等內容的选择，主要是考虑其生产工艺过程的典型性（反应类型、工艺过程和反应設備），且在当前国内生产較普遍或今后具有发展前途的产品，其安排次序，則尽可能便于教学，力求通过有限品种的講述，尽可能把本課程最基本的內容教給学生。

但由于全国各地生产情况不同，各校教学要求也因之各异，要想通过講述有限的品种达到各校的需要是困难的。因此，請各校在教学中根据具体情况补充或删減，以不断丰富內容和改进本課的教学工作。

本书承天津大学陈洪鈞同志审閱，并由兰州化工学校化工工艺教研組协助绘图和抄写。在編写过程中，北京化工学校、福建化工学校、上海化工学校、上海市化工学校等有关同志参加了討論，在此一併致謝。

兰州化工学校  
杭州化工学校 1965年

# 目 录

## 序言

緒論 .....	1
----------	---

<b>第一章 基本有机合成工业的原料来源</b> .....	5
--------------------------------	---

第一节 煤的化学加工 .....	5
------------------	---

一、煤的焦化 .....	6
--------------	---

二、煤的气化 .....	8
--------------	---

三、电石 .....	9
------------	---

第二节 天然气的化工利用 .....	10
--------------------	----

第三节 石油是基本有机合成工业的主要原料资源 .....	11
------------------------------	----

一、油田气 .....	14
-------------	----

二、石油加工气体——炼厂气 .....	16
---------------------	----

三、液体石油馏分 .....	19
----------------	----

第四节 原料来源与基本有机合成产品的生产路线 .....	20
------------------------------	----

<b>第二章 乙烯的生产</b> .....	24
------------------------	----

第一节 生产乙烯的原料 .....	25
-------------------	----

第二节 烃类的裂解 .....	27
-----------------	----

一、烃类的裂解反应 .....	27
-----------------	----

二、烃类裂解的反应装置与工艺流程 .....	36
------------------------	----

第三节 转化率和产率的计算 .....	46
---------------------	----

第四节 自裂解气中分离烯烃 .....	52
---------------------	----

一、烃类气体混合物分离前的预处理 .....	52
------------------------	----

1. 裂解气的压缩 .....	53
-----------------	----

2. 硫化物和 CO <sub>2</sub> 的脱除 .....	54
-----------------------------------	----

3. 裂解气的干燥 .....	57
-----------------	----

二、烃类气体混合物的分离 .....	61
--------------------	----

1. 冷凝-精馏法 .....	61
-----------------	----

2. 吸收-精馏法 .....	64
-----------------	----

## IV

3. 冷凝-精餾法和吸收-精餾法的比較	65
4. 超吸附法	66
第五节 气体性质的基本計算	67
一、标准状况下的气体	68
二、非标准状况下的理想气体	68
三、混合气体	69
<b>第三章 乙醇的生产</b>	<b>74</b>
第一节 乙烯間接水合生产乙醇	75
一、乙烯与硫酸的作用	75
二、硫酸酯的水解	79
三、間接法生产乙醇的反应装置与工艺流程	80
第二节 乙烯直接水合生产乙醇	83
<b>第四章 丁二烯的生产</b>	<b>88</b>
第一节 丁二烯的生产方法	89
一、丁烷脫氢法	89
二、丁烯脫氢法	91
三、乙醇催化轉化法	91
四、石油高温裂解制烯烴时回收丁二烯	93
第二节 丁烷脫氢生产丁烯	93
一、丁烷的脫氢反应	93
二、丁烷脫氢的催化剂	94
三、丁烷脫氢的影响因素	97
四、丁烷脫氢生产丁烯的工艺流程	99
五、空間速度和接触时间的計算	101
第三节 丁烯脫氢生产丁二烯	102
一、丁烯的脫氢反应	103
二、丁烯脫氢的反应装置与工艺流程	105
第四节 丁烷一步法脫氢生产丁二烯	107
第五节 $C_4$ 餾分的分离	110
一、共沸蒸餾	111
二、萃取蒸餾	111
三、化学吸收	114
<b>第五章 乙苯和苯乙烯的生产</b>	<b>119</b>

第一节 乙苯的生产 .....	119
一、苯与乙烯的烷基化反应 .....	119
二、生产乙苯的反应装置与工艺流程 .....	126
三、物料衡算 .....	129
第二节 苯乙烯的生产 .....	133
一、乙苯的脱氢反应 .....	134
二、乙苯脱氢的反应装置和工艺流程 .....	137
三、粗苯乙烯的精制 .....	142
四、物料衡算 .....	147

## 緒 論

### 基本有机合成工业与有机化学工业的关系

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。有机化学工业的范围很广，产品品种很多，各种有机产品之间的关系又极其错综复杂，因而要对有机化学工业产品进行严格分类是比较困难的。如果从产品在有机化学工业中所起的不同作用和相互关系来看，有机化学工业的产品大体上可以分为两大类：一、基本有机原料类。是用以生产其他有机化工产品的基本原料。例如，乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、乙醇、醋酸等都是本类中的重要品种。二、有机化工产品类。除基本有机原料以外的有机化工产品都可以包括在内，它们是由基本有机原料类进一步加工而制得的。例如合成树脂及以其为基础制成的塑料、涂料、合成纤维、合成橡胶、染料、农药、合成药物和各种助剂、溶剂、增塑剂、防老剂、促进剂等。这类产品如再经过加工后，即可作为人们的日常生活用品或其他生产部门的生产资料。

以有机合成的方法来生产上述第一类产品即基本有机原料为主的工业称为基本有机合成工业或重有机合成工业。这项工业的最原始原料是天然气、石油、煤、石灰石、生产废料、农林副产物等天然资源，它们的贮藏量都极其丰富，因而基本有机合成工业的发展是不会受到原料限制的。

基本有机合成工业在整个有机化学工业中的地位，可以下述简单比喻来加以说明：有机化学工业好象是一棵果树，天然资源是它赖以生长的土壤，而生产以基本有机原料为主的基本有机合成工业则是树根和主干，各类有机化工产品就是它的枝叶和果实。要使枝叶茂盛、果实丰硕，必须使根基巩固，主干茁壮。发展基



本有机合成工业是发展各项有机化学工业的重要条件，所以世界各国都在大力发展基本有机合成工业。

### 基本有机合成工业产品在国民经济中的作用

基本有机合成工业的产品种类多，数量大，用途广，它与国民经济各部门有着密切关系。其中某些产品本身即具有独立用途，例如，溶剂、萃取剂、冷冻剂等，都是能大量直接应用于其他部门的有机产品。更大量的是为有机化学工业提供生产原料，其中主要的是为高分子合成材料——合成树脂与塑料、合成橡胶、合成纤维、成膜物质和离子交换树脂等工业生产提供原料。这些合成材料不仅可做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。

我国发展国民经济的总方针是以农业为基础，以工业为主导。而基本有机合成工业对支援农业也起着重要的作用。它不仅为农业“四化”提供了所需用的合成材料（橡胶和塑料制品）等，还为杀虫剂，除莠剂和植物生长刺激素等农药生产提供原料。基本有机合成工业产品，还可以代替农业为国民经济各部门提供各种原料，从而节约了农产品，减少了食用物质的工业消耗，例如，以合成乙醇代替粮食发酵法制酒精，可以节省大量粮食。发展合成纤维生产所需要的原料，可以使人类摆脱单纯依赖农业来解决穿衣和工业用织物的问题。基本有机合成工业还可以为国防及尖端技术部门提供所需要的新产品，例如特种溶剂、高能燃料和特种性能的合成材料的原料等。因此，基本有机合成工业的发展，在实现我国农业现代化，工业现代化，国防现代化和科学技术现代化方面，都肩负着重要的使命。

### 我国基本有机合成工业的发展情况

我国的天然气、石油和煤的资源十分丰富，为基本有机合成工业的迅速发展提供了雄厚的物质基础；国民经济各部门对基本有机合成工业产品的迫切需要，又对本工业提出了更高的要求，

从而促进了本工业的发展。

在中国共产党的英明领导下，在社会主义建设总路线的光辉照耀下，我国基本有机合成工业，不仅数量上有了较大幅度的增长，而且质量也有很大提高。目前已经迅速地成长壮大起来。

解放以来，在第一个五年计划期间，党和政府就为这一工业部门的建立进行了一系列的准备工作；第二个五年计划期间，先后建成一些大中型的现代化的有机化工企业，建成了若干重要的化工基地，为迅速发展本工业生产奠定了物质和技术基础。使基本有机合成工业生产有了迅速的发展。例如，塑料工业的主要品种之一聚氯乙烯的原料单体——氯乙烯的产量，就增长的极其迅速。

近几年来，我国人民在党的领导下，团结一致，奋发图强，以无比坚强的毅力和自力更生的精神，向困难展开了坚决的斗争，依靠我国人民自己的力量制造了我国国民经济建设中迫切需要的许多有机化工新产品。现在，全国正呈现一派欣欣向荣的大好形势，工农业生产已经全面高涨，整个国民经济建设已进入一个新的发展时期，基本有机合成工业也将以更快的速度发展起来。所有这些，都是党的英明领导和全国人民自力更生、艰苦奋斗的结果。

但是，我国在解放前，由于受到帝国主义的残酷掠夺，国民党反动政府的压迫和摧残，那时，化学工业极端落后并处于瘫痪状态。基本有机合成工业更是一无所。在这样破烂不堪的基础上迅速发展起来的基本有机合成工业，虽然已经取得了很大成就，发展速度也是资本主义国家所不可比拟的。然而，目前我国基本有机合成工业的水平，还远远不能满足社会主义建设迅速发展的需要，距离世界先进水平仍有一定差距。我们必须坚持以毛泽东思想为指针，继续发扬自力更生、奋发图强的革命精神来加速我国的社会主义建设事业。

基本有机合成工艺学是讨论基本有机合成工业生产中某些主要产品生产工艺过程的课程。在学习时必须很好地把理论和实际

紧密地联系起来。不仅在课堂教学中努力学习,还应该深入现场,向生产实际学习,向工人阶级学习——学习他们的优秀品质和操作技能,努力参加生产实践,才能收到良好的学习效果。

### 复习思考题

1. 基本有机合成工业的主要内容是什么?它与有机化学工业的关系怎样?试举例加以说明。
2. 基本有机合成工业产品在我国国民经济发展总方针中起怎样的作用?

## 第一章 基本有机合成工业的原料来源

基本有机合成工业的主要原料是碳氢化合物。此外，还使用一些无机物工艺产品作为原料或辅助材料。

碳氢化合物主要是从天然资源如天然气、石油和煤制得。有时也用农林副产物来制取小部分碳氢化合物。

天然气、石油和煤等天然资源经过各种方法加工，可以转化成脂肪烃、芳香烃和合成气等。通常，加工所得的脂肪烃原料中，我们的目的总是希望 $C_2$ 以上（ $C_2, C_3, C_4$ 等）的烃类含量较多些，而且最好是含有较多的不饱和烃，以便经过简单的分离和适当的加工后可以直接使用。 $C_2$ 以上的饱和烃则必须进一步加工成不饱和烃后才能应用。因此，天然资源加工的主要目的可以认为是生产乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、乙炔等不饱和烃；苯、甲苯、二甲苯等芳香烃；以及合成气和某些烷烃。从这些基本有机原料可以生产许多重要的有机合成产品。因此，有人把天然气、石油和煤称为基本有机合成工业的三大原料资源。

### 第一节 煤的化学加工

煤，其中包含有许多宝贵的可作为化工原料的组分，以往，大部分的煤都作为燃料被烧掉了。这种不合理的状况，随着工业生产和科学技术的进展有了很大改变。

我国煤炭资源十分丰富，近年来，煤的年产量已经跃居世界先进行列。大跃进以来，我国煤的综合利用工业有了很大的发展。

煤是由碳、氢以及氧、氮和硫等的化合物所组成的复杂混合物，其中还含有无机矿物质。

将煤进行化学加工，不仅可以得到高效能的燃料，作为热能和动力的主要来源，供给生产和生活的需要，而且可以获得大量宝贵产物作为基本有机合成工业的重要原料。

煤的化学加工途径主要有焦化，气化，生产电石及加氢等。其中前三者与基本有机合成工业的关系尤为密切。

### 一、煤的焦化

焦化过程是在隔绝空气的情况下，将煤进行高温干馏而发生许多复杂的化学变化。煤经过炼焦可以得到三种产物：气体产物——煤气，液体产物——煤焦油等，固体产物——焦炭。煤炼焦的规模很大，全世界用于炼焦的煤达几亿吨。

用炼焦的方法从煤制取焦炭、煤气和氨、苯、甲苯、萘等化工产品的工业称为炼焦化学工业。

由于加热的温度不同，在炼焦过程中发生的情况各异，所得的产品也有所不同。根据温度的不同，炼焦过程可分为三种：

1000~1200℃ 高温炼焦（或称焦化）

750~800℃ 中温焦化

500~600℃ 低温干馏（或称半焦化）

高温炼焦与化学工业的关系较为密切。

煤的高温炼焦是在密闭式的炼焦炉内进行的，由于没有氧气存在，煤粉不会燃烧，而是发生焦化分解，生成固体产物焦炭和气体产物。

固体产物——焦炭可用于冶金工业炼铁和生产电石。

气体产物从炼焦炉上部引出，这种气体叫“出炉煤气”。含有氢、一氧化碳、二氧化碳、氨、甲烷及其他烷烃、乙烯及其他烯烃，以及苯、焦油、水蒸汽、硫化氢、氰化物等。

出炉煤气——煤中逸出的挥发性物质，经过冷却、吸收、分离等方法加以处理后，可以得到煤焦油、粗苯、氨和焦炉气等。其中对生产基本有机原料来说最有价值的是煤焦油、粗苯和焦炉气。

**煤焦油** 黑褐色粘稠性的油状液体，组成十分复杂，主要含有芳香烃（苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、菲等）、含氧有机物（酚类）、含氮有机物（吡啶碱、喹啉、吡啶等）。煤焦油用分馏的方

法依沸点范围的不同而分成若干馏分（如轻油、酚油、萘油、洗油、葱油等），再把宽馏分分离可得许多芳香烃化合物，如苯、甲苯、二甲苯、萘等，它们都是基本有机合成工业的重要原料。

总之，高温焦油是回收苯、萘等芳香烃的重要来源。

**粗苯** 是由多种芳香烃化合物所组成的混合物，主要含有苯、甲苯、二甲苯、少量不饱和的碳氢化物和硫化物，以及极少量的酚类和吡啶碱。粗苯是有刺激味的浅黄色或褐色液体。

粗苯中苯的含量达 50~70%，甲苯含量 12~22%，二甲苯 2~6%，经分离后可得重要的芳香烃原料。

**焦炉气** 不仅是很好的气体燃料，同时也是宝贵的化工原料，它的大致组成如表 1-1 所示。

表 1-1 焦炉气的组成

组 分	含量, 体积%	组 分	含量, 体积%
氢	54~63	一氧化碳	5-8
甲烷	20~32	氮	2-8
乙烯(及少量其他烯烃)	0.95~3.2	二氧化碳	2-3
乙烷及高级烷烃	0.5~2.2		

把焦炉气分离后，得到的氢气，可作为合成甲醇、合成氨及加氢反应的原料，此外还得到甲烷馏分和乙烯馏分。它们的组成如表 1-2 所示。

表 1-2 分离焦炉气时所得的烃类馏分的组成

馏 分	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> , C <sub>2</sub>
甲烷馏分	27-30	75-80	1	—	2-4	8-10	45-9
乙烯馏分	3-3.5	40-50	32-42	5-6	2	2-4	2.5

据估计，一套每年处理 100 万吨煤的炼焦装置，每年约可以

得到 4~5 万吨的甲烷和 0.4~0.5 万吨的乙烯，还可以得到一定数量的丙烯。近年来，对利用焦炉气中稀的乙烯来制取二氯乙烷、氯乙醇、合成乙醇等工作有了许多进展，还有采用焦炉气直接高温裂解生产乙炔的工业装置。通过高温炼焦由煤制得基本有机原料的情况，如图 1—1 所示。

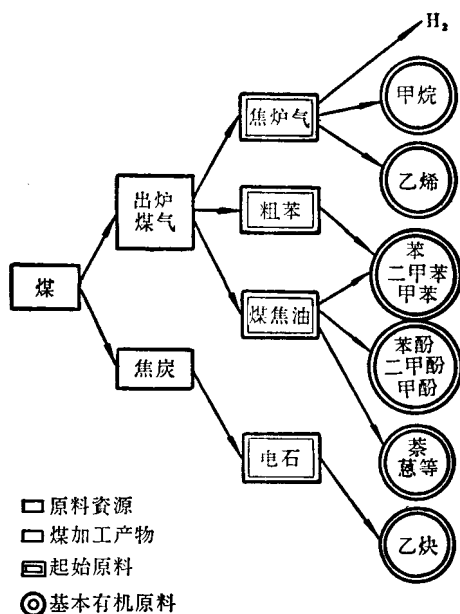


图 1—1 煤的高温炼焦制取基本有机原料的示意图

煤的低温干馏与化学工业的关系，不似高温炼焦密切，所得干馏煤气产率不大，但烃类含量比焦炉气多。

## 二、煤的气化

煤的气化过程是将空气、水蒸汽、氧气或水蒸汽与空气的混合物吹过灼热的煤层。气化的结果得到以一氧化碳和氢为主的气体。由于所用的氧化剂不同，得到组成各不相同的煤气。

以前，煤的气化目的主要是为了得到气体燃料。现在，则同时又是为了得到基本有机合成工业的重要原料。

煤经气化所得到的煤气中都含有一定数量的一氧化碳和氢，经转化后可得到一氧化碳和氢按一定比例组成的合成气。以一氧化碳和氢为基本原料可以合成甲醇、醛、酮、酸、饱和烃、烯、炔、芳香烃等一系列重要的有机产品。

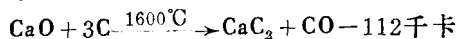
### 三、电石

焦炭或无烟煤与生石灰在电炉内熔融，可得电石。它是由电炉熔炼制得的，且象石头一样，因而得名，它的主要成分是碳化钙，此外还含有许多杂质。电石的大致组成如表 1—3 所示。

表 1—3 电石的大致组成

组 分	含量, 重量%	组 分	含量, 重量%
碳化钙	77.84	硫	0.08
氧化钙	16.92	磷	0.02
氧化镁	0.06	碳	0.43
氧化铁和氧化铝	2.00	砷	少量
二氧化硅	2.65		

生成电石的反应式为：



因为反应过程中吸收大量的热，所以必须在高温下进行，一般反应温度约为 1500~1600℃。

电石是生产乙炔的重要原料，以乙炔为基础可以合成许多重要的基本有机合成产品，如氯乙烯、丙烯腈、乙醛、醋酸等，它们大量应用于生产塑料、合成纤维等工业中。

在工业生产中，煤的炼焦有相当重要的地位；煤的气化制合成气还很重要，但从趋势看，它将逐渐让位于石油的气化；目前从电石得到乙炔，仍占乙炔产量的主要部分。



## 第二节 天然气的化工利用

天然气是埋藏在地下主要含有甲烷的可燃性气体。它的产地常常和石油产地在一起。在油田开采石油时析出含烷烃的气体叫作油田气（或称多油天然气）。天然气也有丰富的单独蕴藏的资源，从开采气田得到的含甲烷等的气体称天然气。

天然气中含有各种烷烃，如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等，此外，还含有硫化氢、氮、氦、二氧化碳等气体。

天然气的组成随产地而不同，根据天然气中甲烷和其他烷烃含量的不同，通常分为干天然气和湿天然气（多油天然气）两种。干天然气中甲烷含量很高，个别气田的甲烷含量高达99.8%。湿天然气中除含甲烷外，还含有相当数量的乙烷、丙烷、丁烷等。其中各种烃类的含量也不相同，甚至因季节和气候条件的不同而发生变化。

世界所产的天然气，可细分为七种型号，如表1—4所示。1~2号是干气，3~7号是湿气。

表 1—4 天然气的代表性组成

天然气号	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> 以上烷烃	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	热 值 (千卡/米 <sup>3</sup> )	比 重
1	86.7	9.5	1.7	2.1	—	9000	0.63
2	96.5	—	1.4	2.1	—	9252	0.58
3	67.6	31.3	—	1.1	—	11718	0.71
4	6.6	91.1	—	7.3	—	15885	0.99
5	16.2	—	30.4	7.4	—	15516	0.85
6	23.6	69.7	2.5	1.3	2.9	13932	0.91
7	51.3	10.4	0.1	38.2	—	6660	0.76

从表中数据可知，含C<sub>2</sub>以上烷烃愈多，天然气的比重就愈大。所以可从测定比重来推知它的性质。

天然气因含有硫化氢等杂质而具有臭味。它能与空气或氧气形成爆炸性混合物，在空气中的爆炸范围约为5~16%（体积）。高于或低于此范围时无爆炸危险；但如超过爆炸上限时，遇火花