

高等学校試用教科書

合成橡胶工艺学

大連工学院等院校編



中国工业出版社

高等学校試用教科书



合成橡胶工艺学

大連工学院等院校編

中国工业出版社

本书阐述合成橡胶工业的基本原料，主要单体的生产工艺及其合成原理，同时以乳液聚合方法生产的丁苯橡胶为主，对溶液聚合等法生产合成橡胶的基本原理、工艺及设备流程等作了较详尽地论述。

本书还着重介绍了特种及新型橡胶的合成原理及其发展方向，并对合成橡胶的应用及橡胶加工的基本工艺及原理也作了简要的叙述。

本书可作为高等工业院校合成橡胶专业的教科书，也可供橡胶工业工程技术人员参考。

合成橡胶工艺学

大连工学院等院校编

*

化工部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110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787×1092¹/₁₆·印张20·插页1·字数456,000

1961年7月北京第一版·1962年5月北京第三次印刷

印数3,424—7,016·定价（10-5）2.40元

*

统一书号：K15165·245（化工-17）

序

全书除緒論外共分四篇。第一篇广泛地討論了合成橡膠的原料基础；第二篇以丁二烯生产为重点，討論了一些重要单体，如氯丁二烯、苯乙烯等；第三篇以乳液聚合法为主討論了丁苯橡膠等生产，对有发展前途的新型的溶液聚合方法生产合成橡膠也作了較詳細的介紹，如合成定向的聚异戊二烯等；第四篇是橡膠加工基础知识，这一篇的篇幅不大，但这些知識也是合成橡膠专业学生所必需具备的。

选編此书时，对加强专业理論知識与理論联系实际方面都作了一定的努力。前二篇中，在討論工艺过程同时，也着重地联系了反应历程、化学热力学及动力学的知識；在第三篇中也运用了一些近代的高分子理論知識来闡明反应过程，在第十五章中，更收集了一些較新的特种橡膠合成方法、性能及用途。

本书是在化工部及大連工学院党委的具体指导下，由大連工学院、北京化工学院、华东化工学院、成都化工学院及兰州化学工业公司化工学院等院校集体选編而成。由于选編工作時間較短，而工作者的水平有限，虽經一定的努力，缺点在所难免。个别地方还可能有錯誤。此外，由于材料来源不一，有些地方在內容啣接上还可能存在缺点，文字修飾方面可能比較粗糙，全书在质量上可能不太均衡。因此，恳切地希望讀者們提出批評意見，以便在本书再版时在质量上有所改进。

大連工学院等院校

1961年4月于大連

目 录

序	3
緒論	6
第一篇 合成橡胶工业的基本原料	
第一章 合成橡胶生产的原料	7
第一节 石油及其加工	7
一、稳定气体	7
二、石油裂化和热解气	9
三、液体石油产品热加工制取的气体	11
第二节 天然气及其加工	12
第三节 煤及其加工	12
第四节 农林副产和野生植物的综合利用	14
第二章 原料气的精制和分离	15
第一节 原料气脱硫	16
第二节 原料气的干燥	20
第三节 烃类气体混合物的分离	24
一、冷凝-精馏法	24
二、吸收法	27
三、吸附法	29
四、各种气体分离方法的比较	34
第三章 合成乙醇	35
第一节 由乙烯合成乙醇	35
一、用丙烷和乙烷高温裂解制取乙烯	35
二、乙烯硫酸水合生产乙醇	39
三、乙烯直接水合生产乙醇	43
第二节 合成乙醇的其它方法	48
一、乙醛加氢法生产乙醇	48
二、乙烷氧化生产乙醇	49
三、乙醚水化生产乙醇	50
四、一氧化碳加氢生产乙醇	50
五、氯乙烷水解生产乙醇	51
第四章 乙炔的生产	51
第一节 从电石生产乙炔	52
一、湿式乙炔发生器	53
二、干式乙炔发生器	54
三、乙炔气体的清净	56
第二节 从烃类生产乙炔	57
一、电弧法	59
二、不完全燃烧法(部分氧化法)	60
三、再生式热解法	62
四、火焰分解法	62
第三节 从裂解气中分离乙炔的方法	63
第四节 生产乙炔各法的比较	65

第二篇 单体的合成	
第五章 列别捷夫法从酒精生产丁二烯	66
第一节 列别捷夫法的化学反应和反应历程	66
第二节 影响反应的各项因素	69
第三节 接触分解的工艺过程	75
第四节 接触气的冷凝和凝液的加工	77
第五节 丁二烯的分出和精制	79
第六章 从正丁烷、正丁烯脱氢生产丁二烯	83
第一节 丁烷、丁烯脱氢过程概述	83
第二节 从正丁烷催化脱氢制丁烯	88
第三节 从丁烷脱氢接触气体中分离出丁烷-丁烯馏份	96
第四节 从正丁烯催化脱氢生产丁二烯	97
第五节 自丁烯脱氢接触气体中分离出丁烯-丁二烯馏份	100
第六节 丁烷一步法脱氢生产丁二烯	102
第七章 C₄烃类的分离	104
第一节 共沸蒸馏法	104
第二节 萃取蒸馏法	105
一、含水糠醛法	105
二、含水丙酮法	110
三、化学吸收法	112
第八章 其它合成丁二烯的方法	117
第一节 从乙醇经二步法生产丁二烯	117
第二节 从乙炔经四步法生产丁二烯	118
第三节 从乙炔经丁炔二醇生产丁二烯	121
第四节 从乙炔经乙烯基乙炔合成丁二烯	122
第五节 由丙烯及甲醛合成丁二烯	122
第九章 其它二烯烃的生产	124
第一节 氯丁二烯的生产	124
一、乙烯基乙炔的生产	124
二、氯丁二烯的生产	128
第二节 异戊二烯的合成	132
一、由萜烯制造异戊二烯	132
二、由乙炔与丙酮合成异戊二烯	133
三、由异丁烯和甲醛合成异戊二烯	134
四、由异戊烷及异戊烯脱氢制异戊二烯	136

第十章 含乙烯基單體的生産 139**第一节 苯乙烯与 α -甲基苯乙烯的生产**... 139

一、乙苯的生产..... 139

二、异丙苯的生产..... 145

三、苯乙烯的生产..... 148

四、 α -甲基苯乙烯的生产..... 156**第二节 丙烯腈的生产**..... 158

一、通过氰乙醇制取丙烯腈..... 159

二、用乙炔及氢氰酸直接合成丙烯腈... 160

三、制取丙烯腈的其他方法..... 163

第三节 异丁烯的生产..... 163

一、从石油加工气体中抽提异丁烯..... 164

二、异丁烷的脱氢和正丁烷异构化为

异丁烷..... 167

三、正丁烯异构化制取异丁烯..... 170

四、从异丁醇制备异丁烯..... 171

第三篇 合成橡胶的生产**第十一章 本體聚合法生産合成****橡膠** 176**第一节 概述**..... 176**第二节 丁鈉橡胶的生产**..... 176

一、丁鈉橡胶的液相聚合..... 177

二、丁二烯-[1, 3]的气相聚合..... 181

三、用于丁二烯聚合的新型催化剂..... 182

第三节 丁鉀橡胶..... 182**第十二章 乳液聚合法生産合成****橡膠** 183**第一节 乳液聚合物系的組份**..... 183**第二节 合成胶乳的形成历程**..... 192**第三节 影响乳液聚合的重要因素**..... 193**第四节 乳液聚合生产丁苯橡胶**..... 195

一、普通丁苯橡胶的生产..... 195

二、低温丁苯橡胶的生产..... 197

三、胶乳的加工..... 201

四、加油丁苯橡胶..... 207

五、加碳黑丁苯橡胶..... 211

六、丁苯类合成橡胶的性質与应用..... 213

第五节 丁腈橡胶..... 214**第六节 氯丁二烯橡胶**..... 215**第十三章 溶液聚合法** 220**第一节 聚异丁烯橡胶的生产**..... 220**第二节 丁基橡胶的生产**..... 225**第三节 立体定向聚合橡胶的生产**..... 230

一、聚异戊二烯橡胶的生产..... 232

二、顺式-1,4聚丁二烯橡胶..... 233

三、乙烯-丙烯共聚橡胶“C_{2,3}”..... 235**第十四章 合成膠乳** 238**第一节 直接合成高浓度胶乳**..... 238**第二节 合成胶乳的濃縮方法**..... 239

一、膏化法..... 240

二、蒸发法..... 241

三、噴霧濃縮法..... 242

第三节 合成胶乳的性質及用途..... 242**第十五章 特種及新型合成橡膠** 244**第一节 硅橡胶**..... 244**第二节 氟橡胶**..... 256**第三节 聚硫橡胶**..... 260**第四节 聚氨基甲酸酯橡胶**..... 265**第五节 聚丙烯酸酯橡胶及羧基橡胶**..... 269**第六节 丁吡橡胶**..... 270**第七节 氯磺化聚乙烯**..... 273**第八节 接枝与嵌段共聚物**..... 274**第九节 輻射聚合**..... 277**第四篇 橡皮工学基础****第十六章 橡膠配合劑** 279**第一节 硫化剂**..... 280**第二节 硫化促进剂**..... 283**第三节 有机促进剂的活化剂**..... 285**第四节 防老剂**..... 286**第五节 填充剂**..... 287**第六节 軟化剂**..... 288**第七节 其他配合剂**..... 289**第八节 橡胶配方制訂的概念**..... 289**第九节 紡織材料**..... 290**第十七章 橡膠制品生産的基本過程** 291**第一节 生胶的塑炼**..... 291**第二节 胶料的混炼**..... 296**第三节 胶料的加工制型**..... 299**第四节 胶料的硫化**..... 301**附录 I 橡胶的主要性能及其应用范围****附录 II 橡胶的主要性能****附录 III 有关合成橡胶生产的一些碳氢化合物的主要物理常数**

高等学校試用教科书



合成橡胶工艺学

大連工学院等院校編

中国工业出版社

本书阐述合成橡胶工业的基本原料，主要单体的生产工艺及其合成原理，同时以乳液聚合方法生产的丁苯橡胶为主，对溶液聚合等法生产合成橡胶的基本原理、工艺及设备流程等作了较详尽地论述。

本书还着重介绍了特种及新型橡胶的合成原理及其发展方向，并对合成橡胶的应用及橡胶加工的基本工艺及原理也作了简要的叙述。

本书可作为高等工业院校合成橡胶专业的教科书，也可供橡胶工业工程技术人员参考。

合成橡胶工艺学

大连工学院等院校编

*

化工部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110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 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张20·插页1·字数456,000

1961年7月北京第一版·1962年5月北京第三次印刷

印数3,424—7,016·定价（10-5）2.40元

*

统一书号：K15165·245（化工-17）

序

全书除緒論外共分四篇。第一篇广泛地討論了合成橡膠的原料基础；第二篇以丁二烯生产为重点，討論了一些重要单体，如氯丁二烯、苯乙烯等；第三篇以乳液聚合法为主討論了丁苯橡膠等生产，对有发展前途的新型的溶液聚合方法生产合成橡膠也作了較詳細的介紹，如合成定向的聚异戊二烯等；第四篇是橡膠加工基础知识，这一篇的篇幅不大，但这些知識也是合成橡膠专业学生所必需具备的。

选編此书时，对加强专业理論知識与理論联系实际方面都作了一定的努力。前二篇中，在討論工艺过程同时，也着重地联系了反应历程、化学热力学及动力学的知識；在第三篇中也运用了一些近代的高分子理論知識来闡明反应过程，在第十五章中，更收集了一些較新的特种橡膠合成方法、性能及用途。

本书是在化工部及大連工学院党委的具体指导下，由大連工学院、北京化工学院、华东化工学院、成都化工学院及兰州化学工业公司化工学院等院校集体选編而成。由于选編工作時間較短，而工作者的水平有限，虽經一定的努力，缺点在所难免。个别地方还可能有錯誤。此外，由于材料来源不一，有些地方在內容啣接上还可能存在缺点，文字修飾方面可能比較粗糙，全书在质量上可能不太均衡。因此，恳切地希望讀者們提出批評意見，以便在本书再版时在质量上有所改进。

大連工学院等院校

1961年4月于大連

目 录

序	3
緒論	6
第一篇 合成橡胶工业的基本原料	
第一章 合成橡胶生产的原料	7
第一节 石油及其加工	7
一、稳定气体	7
二、石油裂化和热解气	9
三、液体石油产品热加工制取的气体	11
第二节 天然气及其加工	12
第三节 煤及其加工	12
第四节 农林副产和野生植物的综合利用	14
第二章 原料气的净制和分离	15
第一节 原料气脱硫	16
第二节 原料气的干燥	20
第三节 烃类气体混合物的分离	24
一、冷凝-精馏法	24
二、吸收法	27
三、吸附法	29
四、各种气体分离方法的比较	34
第三章 合成乙醇	35
第一节 由乙烯合成乙醇	35
一、用丙烷和乙烷高温裂解制取乙烯	35
二、乙烯硫酸水合生产乙醇	39
三、乙烯直接水合生产乙醇	43
第二节 合成乙醇的其它方法	48
一、乙醛加氢法生产乙醇	48
二、乙烷氧化生产乙醇	49
三、乙醚水化生产乙醇	50
四、一氧化碳加氢生产乙醇	50
五、氯乙烷水解生产乙醇	51
第四章 乙炔的生产	51
第一节 从电石生产乙炔	52
一、湿式乙炔发生器	53
二、干式乙炔发生器	54
三、乙炔气体的清淨	56
第二节 从烃类生产乙炔	57
一、电弧法	59
二、不完全燃烧法(部分氧化法)	60
三、再生式热解法	62
四、火焰分解法	62
第三节 从裂解气中分离乙炔的方法	63
第四节 生产乙炔各法的比较	65

第二篇 单体的合成	
第五章 列别捷夫法从酒精生产丁二烯	66
第一节 列别捷夫法的化学反应和反应历程	66
第二节 影响反应的各项因素	69
第三节 接触分解的工艺过程	75
第四节 接触气的冷凝和凝液的加工	77
第五节 丁二烯的分出和精制	79
第六章 从正丁烷、正丁烯脱氢生产丁二烯	83
第一节 丁烷、丁烯脱氢过程概述	83
第二节 从正丁烷催化脱氢制丁烯	88
第三节 从丁烷脱氢接触气体中分离出丁烷-丁烯馏份	96
第四节 从正丁烯催化脱氢生产丁二烯	97
第五节 自丁烯脱氢接触气体中分离出丁烯-丁二烯馏份	100
第六节 丁烷一步法脱氢生产丁二烯	102
第七章 C₄烃类的分离	104
第一节 共沸蒸馏法	104
第二节 萃取蒸馏法	105
一、含水糠醛法	105
二、含水丙酮法	110
三、化学吸收法	112
第八章 其它合成丁二烯的方法	117
第一节 从乙醇经二步法生产丁二烯	117
第二节 从乙炔经四步法生产丁二烯	118
第三节 从乙炔经丁炔二醇生产丁二烯	121
第四节 从乙炔经乙烯基乙炔合成丁二烯	122
第五节 由丙烯及甲醛合成丁二烯	122
第九章 其它二烯烃的生产	124
第一节 氯丁二烯的生产	124
一、乙烯基乙炔的生产	124
二、氯丁二烯的生产	128
第二节 异戊二烯的合成	132
一、由萜烯制造异戊二烯	132
二、由乙炔与丙酮合成异戊二烯	133
三、由异丁烯和甲醛合成异戊二烯	134
四、由异戊烷及异戊烯脱氢制异戊二烯	136

第十章 含乙烯基單體的生產	139	第三节 立体定向聚合橡胶的生产	230
第一节 苯乙烯与α-甲基苯乙烯的生产	139	一、聚异戊二烯橡胶的生产	232
一、乙苯的生产	139	二、顺式-1,4聚丁二烯橡胶	233
二、异丙苯的生产	145	三、乙烯-丙烯共聚橡胶“C ₃ ”	235
三、苯乙烯的生产	148	第十四章 合成膠乳	238
四、 α -甲基苯乙烯的生产	156	第一节 直接合成高浓度胶乳	238
第二节 丙烯腈的生产	158	第二节 合成胶乳的浓缩方法	239
一、通过氰乙醇制取丙烯腈	159	一、膏化法	240
二、用乙炔及氢氰酸直接合成丙烯腈	160	二、蒸发法	241
三、制取丙烯腈的其他方法	163	三、喷雾浓缩法	242
第三节 异丁烯的生产	163	第三节 合成胶乳的性质及用途	242
一、从石油加工气体中抽提异丁烯	164	第十五章 特種及新型合成橡膠	244
二、异丁烷的脱氢和正丁烷异构化为 异丁烷	167	第一节 硅橡胶	244
三、正丁烯异构化制取异丁烯	170	第二节 氟橡胶	256
四、从异丁醇制备异丁烯	171	第三节 聚硫橡胶	260
第三篇 合成橡胶的生产		第四节 聚氨基甲酸酯橡胶	265
第十一章 本體聚合法生產合成 橡膠	176	第五节 聚丙烯酸酯橡胶及羧基橡胶	269
第一节 概述	176	第六节 丁吡橡胶	270
第二节 丁鈉橡胶的生产	176	第七节 氯磺化聚乙烯	273
一、丁鈉橡胶的液相聚合	177	第八节 接枝与嵌段共聚物	274
二、丁二烯-[1, 3]的气相聚合	181	第九节 輻射聚合	277
三、用于丁二烯聚合的新型催化剂	182	第四篇 橡皮工学基础	
第三节 丁鉀橡胶	182	第十六章 橡膠配合劑	279
第十二章 乳液聚合法生產合成 橡膠	183	第一节 硫化剂	280
第一节 乳液聚合物系的组份	183	第二节 硫化促进剂	283
第二节 合成胶乳的形成历程	192	第三节 有机促进剂的活化剂	285
第三节 影响乳液聚合的重要因素	193	第四节 防老剂	286
第四节 乳液聚合生产丁苯橡胶	195	第五节 填充剂	287
一、普通丁苯橡胶的生产	195	第六节 軟化剂	288
二、低温丁苯橡胶的生产	197	第七节 其他配合剂	289
三、胶乳的加工	201	第八节 橡胶配方制訂的概念	289
四、加油丁苯橡胶	207	第九节 紡織材料	290
五、加碳黑丁苯橡胶	211	第十七章 橡膠制品生產的基本過程 291	
六、丁苯类合成橡胶的性质与应用	213	第一节 生胶的塑炼	291
第五节 丁腈橡胶	214	第二节 胶料的混炼	296
第六节 氯丁二烯橡胶	215	第三节 胶料的加工制型	299
第十三章 溶液聚合法	220	第四节 胶料的硫化	301
第一节 聚异丁烯橡胶的生产	220	附录 I 橡胶的主要性能及其应用范围	
第二节 丁基橡胶的生产	225	附录 II 橡胶的主要性能	
		附录 III 有关合成橡胶生产的一些碳氢 化合物的主要物理常数	

緒 論

二十世紀以來，由於社會生產力和科學技術的迅速發展，人類已開始廣泛地應用高分子合成材料。合成橡膠是高分子合成材料之一，它是以太然氣、煤、石油等自然資源為基礎，通過有機合成方法使其轉化成具有一定結構的簡單的分子(簡稱单体)，然後再用聚合法或縮聚法使单体變成高分子化合物。這類化合物在一定的溫度範圍內具有高度的彈性及其他性能，通稱為合成橡膠。

合成橡膠經過一定的加工處理後可製成各種不同性能及用途的橡皮製品。在國民經濟和日常生活方面，它用來製造膠鞋、膠管、汽車、飛機及拖拉機輪胎，傳動運輸皮帶，耐化學侵蝕的襯里及密封墊、減震器等等。某些具有耐高溫、耐溶劑膨脹、耐低溫等性能的特种合成橡膠尤其是現代科學技術及國防建設所不可缺少的材料。

人類使用天然橡膠已是很早的事。到十九世紀，人們在實踐過程中發現天然橡膠與硫磺在一起加熱處理後能改善橡膠的物理機械性能。此後，隨着生產力的發展，人們對橡膠的需要亦迅速地增加起來，當時在東南亞和南美洲都建立了廣大的人工種植的橡膠園。在天然橡膠的發展史中充滿了資本主義國家間的相互競爭及帝國主義對殖民地人民的殘酷剝削的事例。

社會的生產實踐促進了對天然橡膠的研究工作。人們經過研究確定了天然橡膠是由化學結構為 C_5H_8 (異戊二烯)的單元所組成的高分子化合物。此後，人們就試圖用人工方法來合成類似這種結構的合成橡膠。十月革命以後，在蘇聯共產黨的關懷與支持下，蘇聯學者列別捷夫首先完成了用乙醇製造丁二烯，並在金屬鈉作催化劑下使其轉變成丁鈉橡膠的工作。在1932年，蘇聯在世界上首先實現了丁鈉橡膠的大規模工業生產。在這以後，美國生產了氯丁橡膠，德國在1937年製成了丁苯橡膠。近年來，為了滿足各方面的需要，合成橡膠的產量及品種，隨着原料來源的擴大、工藝過程的改進和生產成本的降低，愈來愈快地向前發展。在世界範圍內，除了丁鈉、丁苯、氯丁、丁腈等合成橡膠品種外，目前正式投入工業生產的還有能耐高溫的氟橡膠、硅橡膠、耐油性能好的丁吡橡膠、耐磨性能好的聚氨基甲酸酯橡膠、化學性較穩定的丁基橡膠等等。合成橡膠的這些獨特的性能是遠為天然橡膠所不及的。但是作為通用橡膠來說，特別在某些物理機械性能及加工性能方面，還沒有一種合成橡膠能與天然橡膠相媲美的。因此，合成天然橡膠就成為近年來合成橡膠工作者的努力方向之一，齊格爾定向催化劑的發現為它的合成創造了有利的條件。

在解放前我國根本沒有合成橡膠工業。解放後黨和政府組織種植天然橡膠的同時，對合成橡膠的發展也極為重視。合成橡膠的研究及生產組織工作有了迅速的發展。特別在大躍進的年代里，我國的合成橡膠事業在黨的社會主義建設總路綫的光輝照耀下，獲得了重大的成就。我國地大物博，煤、石油及天然氣的儲量極為豐富，大量的經濟作物及野生植物都可綜合利用，這些對建立我國合成橡膠工業提供了充分的物質基礎。同時在發展我國合成橡膠事業中，蘇聯和其他社會主義國家給予了我們極大的援助。因而使我們能滿懷信心地，為加速我國合成橡膠工業的發展而作出貢獻。

第一篇 合成橡胶工业的基本原料

第一章 合成橡胶生产的原料

石油气、乙醇、乙炔是合成橡胶的基本原料。图 1—1 表示了在近代合成橡胶生产中制取单体的主要原料路线。

第一节 石油及其加工

石油是由石蜡烃、环烷烃、芳香烃等所组成的复杂的混合物。在某些品种的石油中还含有少量的含硫，含氮，含氧等有机化合物。

石油粗略的分离采用蒸馏的方法。由于沸程的范围比较大，因此液态的产品馏份中是不同烃类的混合物。

蒸馏所得的主要产品如表 1—1 所示：

表 1—1 石油蒸馏时所得的主要馏份

馏 份	馏 程 °C	该馏份中烃类分子中所含碳原子数
汽 油	20~200	4~12
煤 油	约175~275	9~16
粗 柴 油	约200~400	15~25
润 滑 油	300以上(减压蒸馏)	20~70

将由石油产品的各种热裂方法获得的烃类气体进行化学加工有着重大的意义。

对于合成橡胶生产来说最重要的是石油气中 $C_1 \sim C_5$ 的烃类，其中包括饱和的和不饱和的烃类。

以先进技术装备起来的石油炼制和加工工业，提供了大量的副产资源，因而在数量上保证了合成橡胶工业的原料需要，并降低了成本。

石油气体的来源有：

- (1) 原油稳定过程所得的气体，其中除甲烷外含大量的其它饱和烃。
- (2) 石油加工气体——热裂化、催化裂化和铂重整所得的气体。这些气体中不仅有饱和烃，也有大量烯烃。
- (3) 将液态石油产品进行热加工专门来制取气体（石油馏出物的高温热解，重油的高温热解），在这些气体中含有大量化学合成所需的烯烃，主要是乙烯、丙烯、丁烯及丁二烯等。

上述几种烃类气体中，通常或多或少地含有一定量的硫化氢，必须预先清除。同时获得制取硫酸或硫磺的原料。

一、稳定气体

通常在石油蒸馏前，石油要先经过稳定处理，即在 3~5 大气压下将石油中所溶解的

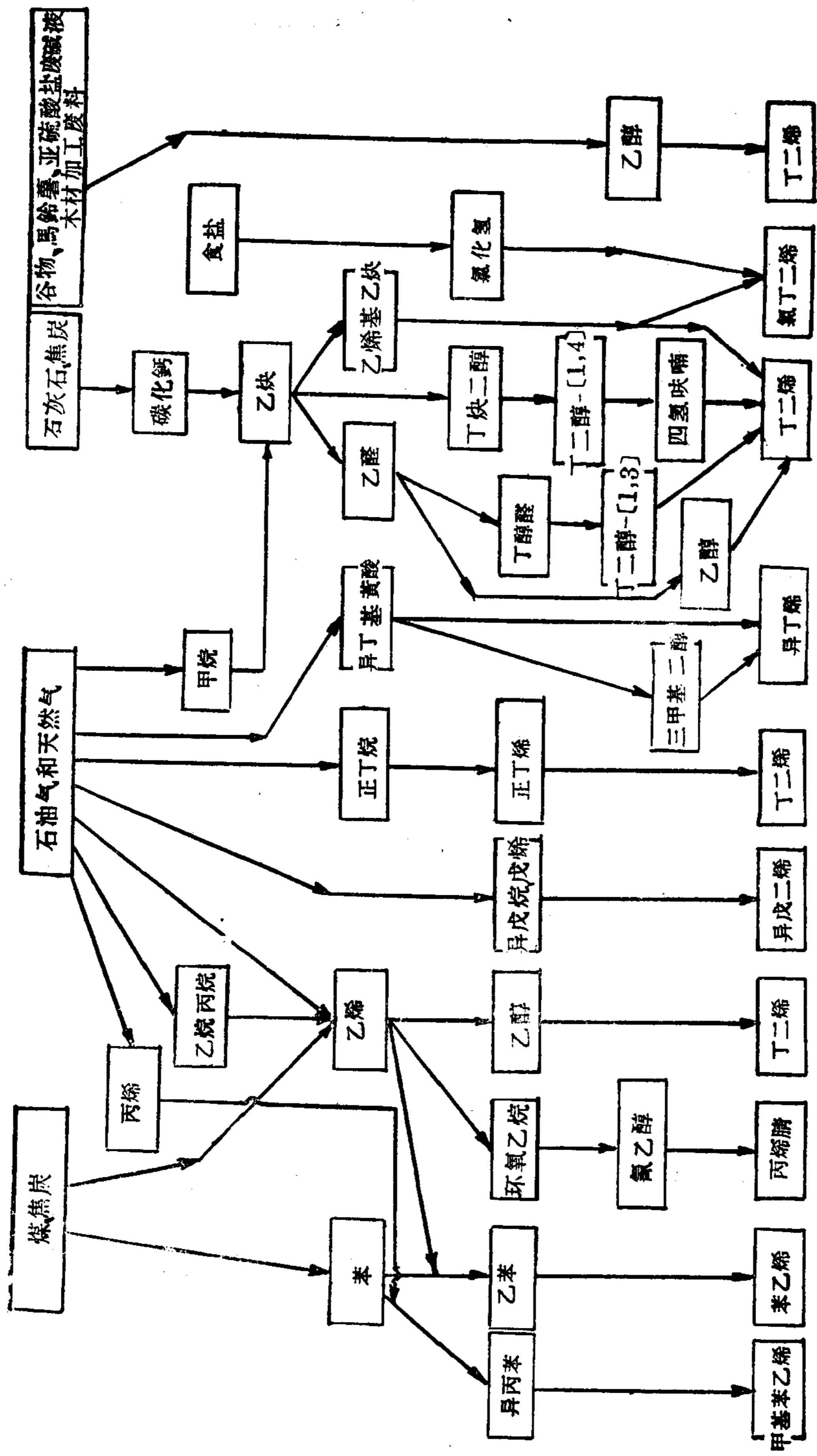


图 1-1 制取合成橡胶重要单体的原料路线

气体和低級烴类自石油中蒸出,这个馏份主要是正丁烷,所得的气体量为原油的1~2% (重量)。气体的組成示例如下: %(重量)

氢、甲烷、乙烷.....	10
丙烷.....	10
异丁烷.....	15
正丁烷.....	65

显然,气体含有大量非常宝贵的碳氢化合物,可以用来生产丁二烯、异丁烯、丙烯和乙炔。

二、石油裂化和热解气

石油裂化的目的在于获得在200°C以下的低沸点的液态烴类产物。随裂化条件及原料組成不同,可获得70%(重量)的汽油。

除了裂化汽油以外,还可获得裂化气体、煤油、重油和焦炭,裂化气体主要是低級的烴类。裂化过程可分成两种主要类型:热裂化和催化裂化。

热裂化可以在高压或常压下进行。可以在高温或較低温度下进行。由于这些差别热裂化分成下列几种:

1)高压热裂 高压热裂(液相裂化)有二种:輕度裂化和深度裂化。

裂解重油产品采用輕度裂化,裂化温度在450~490°C。过高的温度会使結焦现象很严重,故不采用。輕度裂化常常不是单独使用,而是与深度裂化用同一个设备结合起来使用,輕度裂化可从重油中获得5~10%汽油和大量煤油,煤油就用作深度裂化原料。

深度裂化是以煤油作原料,裂化温度为500~510°C,汽油的产率达到60%。如果在深度裂化中用挥发油或用含辛烷值較低的汽油作原料,这样的过程叫做重整,过程在530°C或稍高些温度下进行,其結果获得了辛烷值較高的汽油。

2)低压热裂 低压热裂在大气压下或在稍高些压力下(2~5气压)进行,温度約在600°C,这时,原料处于气体状态,故称气相裂化。

3)热解 热解(高温分解)与气相裂化的区别在于前者是在更高的温度下进行(700~800°C),采用輕的原料(煤油、粗柴油)而目的是获取芳香烴(甲苯、苯、二甲苯)和气体。目前为获得甲苯而用輕原料热解已失去意义。

各种热裂化的主要指标示例列于表1—2中。

表 1—2 各种热裂化的主要指标

	高 压 热 裂 化			太 阳 油 馏 出 物 高 温 裂 化 (气 相)	煤 油 - 粗 柴 油 的 热 解
	重 油 輕 度 裂 化	挥 发 油 的 裂 化 (重 整)	太 阳 油 馏 出 物 的 深 度 裂 化		
温度, °C	480	530	580	650~700	
产率, %(重量)					
气体	4	18	25	到45	
200°C以前的馏份	15	71	50	23	
高于200°C的馏份	80	10	24	25	
焦炭和損耗	1	1	1	7	

在催化裂化时，过程是在气相、不太高的压力、温度 430~470°C 进行，由于化学过程条件的不同，催化裂化过程和热裂化过程有很大差别，在热裂化过程中分解反应很容易进行，因此生成大量的(10~20%)富有轻组份的气体(甲烷、乙烷、乙烯)，在催化裂化时气体的产率较小(5%)，而它主要成份是丙烯、丙烷、丁烯和丁烷。

环烷烃和芳香烃在热裂化中保持着自己环状结构，但侧链断开并生成简单的气态产物。在催化裂化发生的主要反应是异构化、脱氢和加氢。石油热裂化结果生成四种产品。

- 1) 含有大量低级烃的气体；
- 2) 含有大量(达30%)不饱和烃的汽油；
- 3) 含有烯烃和芳烃的裂化回流物；
- 4) 裂化残渣。

催化裂化结果生成三种产品：

- 1) 富有宝贵的碳氢化合物气体；
- 2) 含有不多量烯烃的汽油；
- 3) 富有石蜡的催化粗柴油(残渣)。

催化裂化的气体富有异丁烷和不饱和烃，是化学加工极宝贵的原料。

液相碳氢化合物的热解过程在650~750°C和大气压下进行，原料发生分解并从分解产物合成芳香烃。这个过程得到大量气体(产率为35~40%)，气体中大多是不饱和物，但是由于乙烷、丙烷、丁烷资源丰富，本法没有前途。

热裂化和催化裂化气体的组成取决于原料组成和加工方法。裂化的组成示例列于表 1—3 中。

表 1—3 热裂化和催化裂化气体的组成示例

组 份	组 份 含 量 % (重 量)		组 份	组 份 含 量 % (重 量)	
	热 裂 化	催 化 裂 化		热 裂 化	催 化 裂 化
氢	0.2~0.3	1.1~1.3	异 丁 烯	1.3~2.1	0.9~1.8
甲 烷	10.0~16.0	5.8~7.1	正 丁 烯	4.5~6.0	10.0~16.0
乙 烯	1.5~3.0	1.5~1.9	异 丁 烷	3.5~6.0	11.0~15.0
乙 烷	12.0~19.0	5.0~6.0	正 丁 烷	6.0~11.0	6.0~7.0
丙 烯	6.0~10.0	10.0~12.0	正 戊 烯	10.0	5.5~6.0
丙 烷	17.0~25.0	10.0~12.0	异 戊 烯	—	1.0~1.4
			戊 烷	24.0	20~26

在石油加工厂中，常常自气体中回收戊烷-戊烯、丁烷-丁烯和部分丙烷-丙烯馏份。回收后的气体称为干气(C₃馏份回收了80~90%)，其组成示例列于表 1—4 中。

表 1—4 热裂化和催化裂化所得干气的组成示例

组 份	组 份 含 量 % (重 量)		组 份	组 份 含 量 % (重 量)	
	热 裂 化	催 化 裂 化		热 裂 化	催 化 裂 化
氢	1.0	6.5	乙 烷	38.0	34.5
甲 烷	40.0	34.5	丙 烯	4.0	7.0
乙 烯	7.0	11.0	丙 烷	10.0	6.5

在催化裂化气体的烃类馏份中，烯烃的含量比热裂化气体中所得的要高。这从表 1—5 的数据可以看出

表 1—5 裂化气碳氢化合物馏份中烯烃的含量

裂化方法	馏份中烯烃含量% (重量)		
	乙烯-乙烷	丙烯-丙烷	丁烯-丁烷
热裂化	9~15	26~30	32~40
催化裂化	24	46~52	35~51

在催化裂化所得的丙烯-丙烷馏份中，丙烯的浓度约为热裂化相同馏份中的两倍以上。催化裂化所得的 C₃ 馏份中丙烯的浓度仅次于高温裂解煤油所得的 C₃ 馏份中丙烯的浓度，其含量为 87~90% (重量)。

在石油加工厂的气体蒸馏设备中，精馏裂化气体得到了三种气体馏份：丁烷-丁烯馏份，丙烷-丙烯馏份和干气的混合物，这些馏份的组成示例列于表 1—6 中。

表 1—6 丁烷-丁烯及丙烷-丙烯馏份的组成示例

组 成	馏份中含量% (重量)		组 成	馏份中含量% (重量)	
	丁烷-丁烯	丙烷-丙烯		丁烷-丁烯	丙烷-丙烯
乙 烯	—	0.2~1.1	异 丁 烯	12.0	—
乙 烷	—	1.4~4.0	正 丁 烯	28.0	2.5~5.6
丙 烯	1.0	8.4~18.4	异 丁 烷	13.7	—
丙 烷	1.2	65.0~80.8	正 丁 烷	39.1	5.0~7.6
			C ₅ 馏 份	5.0	—

在石油加工厂中，丁烷-丁烯馏份通常用来烃化，在烃化时大部分丁烯消耗了，从烃化设备出去的丁烷馏份的组成(重量%)示例如下：

丙烷和丙烯	5.0
丁烯	3.0~8.0
异丁烯	2.0~8.0
正丁烷	75.0~90.0
高级碳氢化合物	5.0

三、液体石油产品热加工制取的气体

煤油的管式热裂制取气体仍保有某些现实意义。热解气体的产率占原料煤油重量的 38~45%。

煤油裂解气体含有大量的烯烃。它们的组成(重量%)示例为：

氢	1.1	丙烷	4.0	高级烃	5.3
甲烷	34.0	异丁烯	1.3		
乙烯	21.5	正丁烯	1.7		
乙烷	12.2	丁二烯	1.4		
丙烯	16.7	丁烷	0.8		