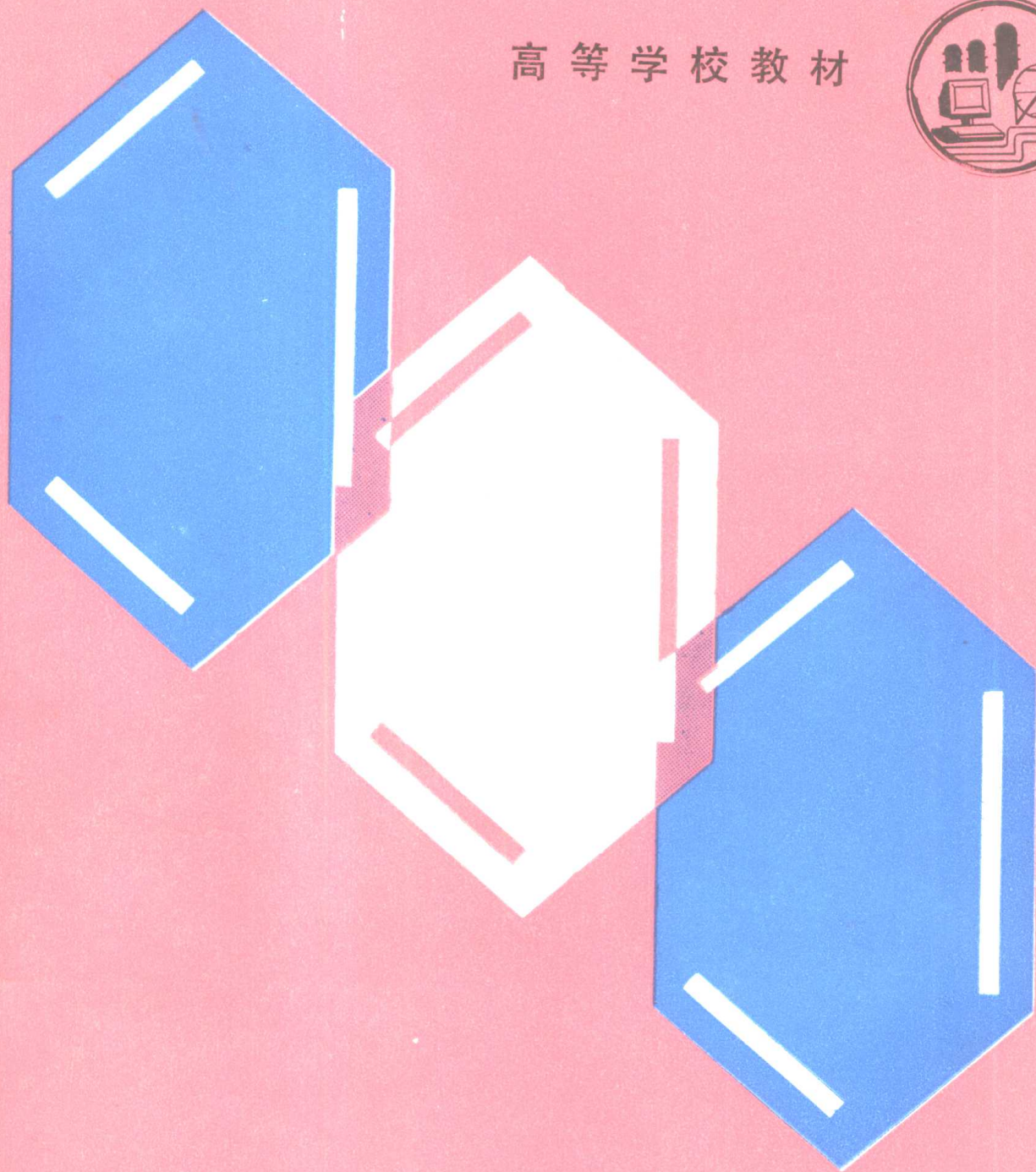


基本有机化工工艺学
(修订版)

高等学校教材



基本有机化工工艺学

(修订版)

华东化工学院等合编 吴指南 主编

化学工业出版社

化学工业

社

高等学校教材

基本有机化工工艺学

(修订版)

华东化工学院等合编

吴指南 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

根据基本有机化学工业的生产特点, 本书介绍了 8 类主要的反应单元及具有代表性产品的生产工艺。

全书共分八章, 阐述了烃类裂解、芳烃转化、催化加氢、催化脱氢、氧化脱氢、催化氧化、羰化反应及氯化等 8 类反应单元的基本规律和特点, 讨论了各类有代表性产品的生产工艺以及有关的特殊分离方法。此外还介绍了反应过程的物料和热量衡算的基本原理和方法。

本书可作为化工系有机化工专业的教科书, 也可供基本有机化学工业方面有关科技人员参阅。

高等学校教材 基本有机化工工艺学

(修订版)

华东化工学院等合编

吴指南 主编

责任编辑: 王秀鸾

封面设计: 季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 787 × 1092¹/₁₆ 印张 23 字数 548 千字

1990年6月第1版 1990年6月北京第1次印刷

印 数 1—12,500

ISBN 7-5025-0701-9/G·184(课)

定 价 4.30元

再 版 前 言

本书于1981年1月出第一版,至今已印刷了五次,印行5万余册。为了更好地适应近年来基本有机化学工业的发展和各院校教学改革的需要,决定对本书进行修订。

修订本编写体系仍按原版,原版前言中所阐明的指导思想仍是合适的。本版在原版的基础上,本着少而精的精神,对旧的内容作了更新;删去了繁琐和次要的内容;合并了一些章节;对技术经济指标的评比和能量的回收利用有所加强;并注意增加了一碳化学方面的内容。

修订本共分八章,介绍了八类反应单元和十余种具有代表性的主要产品的生产工艺。

“反应过程的物料和热量衡算”一章仍保留。考虑到本书实际使用情况,删去了“催化水合”和“基本有机化学工业的污染和防治”两章。关于废气、污水处理的基本方法结合有关产品的生产工艺,作了简要介绍。

本书修订者:第一章裂解部分、第八章和附录——华南理工大学黄用梗;第一章裂解气的净化 and 分离部分和第三章——大连理工大学郭树才;概论、第四章、第五章和第七章——华东化工学院吴指南;第二章——华东化工学院葛旭丹;第六章——华东化工学院朱晓苓。全书仍由华东化工学院吴指南主编,天津大学陈洪钊审定。

修订本书承各校关心鼓励,并提了许多宝贵意见,谨致谢意。修订本还有许多缺点和不妥之处,深切希望各校在使用时,提出批评指正。

编者

目 录

概论

第一节 基本有机化学工业的原料	1
一、天然气及其加工产物	2
二、石油及其加工产物	3
三、煤及其加工产物	8
四、生物质的利用	12
第二节 基本有机化学工业的主要产品	15
一、碳一系统产品	15
二、乙烯系统产品	15
三、丙烯系统产品	15
四、碳四烃系统产品	15
五、芳烃系统产品	15
六、乙炔系统产品	17

第一章 烃类热裂解

第一节 热裂解过程的化学反应与反应机理	23
一、烃类热裂解的一次反应	23
二、烃类热裂解的二次反应	27
三、烃类热裂解反应机理及动力学	29
第二节 烃类管式炉裂解生产乙烯	34
一、原料烃组成对裂解结果的影响	34
二、操作条件对裂解结果的影响	38
三、管式炉裂解的工艺流程	48
四、裂解技术展望	59
第三节 裂解气的净化与分离	60
一、概述	60
二、酸性气体的脱除	62
三、脱水	64
四、脱炔	67
五、裂解气的压缩	70
第四节 裂解气深冷分离流程	72
一、顺序分离流程	72
二、脱甲烷塔及操作条件	74
三、乙烯塔和丙烯塔	76
四、影响乙烯回收率诸因素	78

第五节 裂解分离系统的能量有效利用	82
一、急冷回收热能的利用	82
二、中间冷凝器和中间再沸器	82
三、深冷过程冷量的有效利用	84
四、热泵	87
第六节 烃类裂解制乙烯原料路线的技术经济指标评比和展望	88
第七节 生产乙烯的其它方法	90
一、乙醇催化脱水制取乙烯	90
二、以甲烷或合成气为原料制取乙烯	91
第八节 烃类裂解生产乙炔	93
一、甲烷氧化裂解制乙炔	95
二、烃类裂解生产乙炔和乙烯	95
三、乙炔的分离与提纯	97
第二章 芳烃的转化	99
第一节 概述	99
一、芳烃的来源	99
二、芳烃的供需和芳烃间的相互转化	101
第二节 芳烃转化反应的化学过程	102
一、主要转化反应及其反应机理	102
二、催化剂	106
第三节 芳烃的歧化和烷基转移	107
一、甲苯歧化的化学过程	107
二、工业生产方法	111
第四节 C_8 芳烃的分离和异构化	114
一、 C_8 芳烃的分离	114
二、 C_8 芳烃的异构化	120
第五节 芳烃的烷基化	125
一、概述	125
二、烷基化方法	128
第六节 芳烃的脱烷基化	132
一、方法简介	133
二、甲苯加氢脱烷基制苯	135
第三章 催化加氢	140
第一节 概述	140
一、催化加氢在石油化工工业中的应用	140
二、加氢反应类型	142
三、氢的性质和来源	143
第二节 催化加氢反应的一般规律	145
一、热力学分析	145

二、催化剂	148
三、作用物的结构与反应速度	150
四、动力学及反应条件	151
第三节 一氧化碳加氢合成甲醇	155
一、热力学分析	155
二、催化剂及反应条件	158
三、合成反应器的结构和材质	160
四、工艺流程	161
五、甲醇利用的发展	164
第四章 催化脱氢和氧化脱氢	169
第一节 烃类催化脱氢反应的化学	170
一、热力学分析	170
二、主要副反应	172
三、催化剂	174
四、动力学及工艺参数的影响	176
第二节 乙苯催化脱氢合成苯乙烯	180
一、苯乙烯的性质、用途及合成方法简介	180
二、乙苯催化脱氢合成苯乙烯的工艺流程	181
第三节 烃类的氧化脱氢	186
一、氧化脱氢反应简介	186
二、正丁烯氧化脱氢合成丁二烯	188
第五章 催化氧化	198
第一节 概述	198
一、催化氧化在基本有机化学工业中的重要地位	198
二、氧化过程的一些共同特点	198
第二节 均相催化氧化	199
一、催化自氧化	200
二、络合催化氧化	213
三、烯烃的液相环氧化	224
第三节 非均相催化氧化	227
一、重要的非均相催化氧化反应及其工业应用	227
二、烯烃的环氧化	230
三、烯丙基氧化——丙烯氨氧化合成丙烯腈	238
四、氧化反应器	253
第四节 氧化操作的安全技术	259
第六章 羰化反应	262
第一节 概述	262
第二节 烯烃氢甲酰化反应	264
一、氢甲酰化反应的化学	264

二、丙烯低压氢甲酰化法合成2-乙基己醇和丁醇·····	274
三、氢甲酰化反应进展·····	281
第三节 甲醇低压羰化制醋酸·····	282
一、甲醇低压羰化反应的化学·····	282
二、甲醇低压羰化制醋酸的工艺流程·····	285
三、消耗定额·····	286
四、主要优缺点·····	286
第七章 氯化 ·····	288
第一节 烃的取代氯化·····	290
一、低级烷烃的热氯化·····	290
二、烯烃的热氯化·····	292
第二节 不饱和烃的加成氯化·····	296
一、乙烯液相加氯制1,2-二氯乙烷·····	296
二、乙炔气相加氯化氢合成氯乙烯·····	298
第三节 烃的氧氯化·····	300
一、乙烯的氧氯化·····	301
二、平衡氧氯化法生产氯乙烯·····	309
第八章 反应过程的物料及热量衡算 ·····	313
第一节 物料衡算·····	314
一、一般反应过程的物料衡算·····	314
二、具有循环过程的物料衡算·····	326
第二节 热量衡算·····	331
一、主要方法和步骤·····	331
二、物理变化过程焓变的计算举例·····	332
三、气相连续反应过程的热量衡算·····	335
四、气液相连续反应过程的热量衡算·····	337
附录 I 基本有机化工常用物质的重要物性数据和热力学数据表 ·····	346
附录 II 常压下二元恒沸物的沸点及组成 ·····	358

概 论

基本有机化学工业是化学工业中重要的部门之一,它的任务是:利用自然界中大量存在的煤、石油、天然气及生物质等资源,通过各种化学加工的方法,制成一系列重要的基本有机化工产品,如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙炔、萘、苯乙烯、醇、醛、酮、羧酸及其衍生物、卤代物、环氧化合物及有机含氮化合物等。这些产品,有些具有独立用途,如溶剂、萃取剂、抗冻剂等,广泛地应用于油漆工业、油脂工业、运输工业及其它工业。但更大量的主要是作为高分子合成材料(树脂及塑料、合成纤维、合成橡胶、成膜物质等)的单体和合成洗涤剂、表面活性剂、水质稳定剂、染料、医药、农药、香料、涂料、增塑剂、阻燃剂等精细有机化学工业的原料和中间体。基本有机化学工业与国民经济许多部门都有密切的关系,是一门重要的基础化学工业。

基本有机化学工业对支援农业也起着重要的作用,它除为农业现代化所使用的合成材料(合成橡胶,塑料薄膜及其他塑料制品等)提供原料和单体外,还为生产杀虫剂、除莠剂、植物生长调节剂等农药提供原料和中间体。同时又可代替农业为国民经济各部门提供原料,例如以合成酒精代替粮食发酵法制酒精,可大量节约工业用粮;又如为合成纤维工业提供多品种、大数量的原料和单体,可大量节约天然纤维原料——棉花,从而可使更多的耕地用于生产粮食和其他经济作物。

基本有机化学工业还为国防工业的尖端科学技术的发展提供特种溶剂,高能燃料及制备特殊性能的合成材料所需的原料和单体等。所以基本有机化学工业的发展对我国的四个现代化建设,起着重要的作用,而它的发展在一定程度上也可以反映出—个国家的工业水平和科学技术发达的程度。

乙烯是基本有机化学工业最重要的产品,它的发展带动着其他基本有机化工产品生产的发展,因此乙烯的产量往往标志着一个国家基本有机化学工业发展的水平。1960年乙烯的世界年产量为3.6Mt,1970年上升到19Mt,1984年生产能力达46.5Mt,预计2000年对乙烯的需求量将达到58~68Mt。乙烯生产的发展,使其他基本有机化工产品的生产也有了很大的增长。并在开发新工艺、新技术、简化生产方法,降低原料单耗和能耗、开辟新的原料路线、提供新产品、防治环境污染等方面都取得了较大的进展。生产自动化的程度也有了很大的提高,有些产品的生产过程已实现了电子计算机控制。现代科学技术的发展为基本有机化学工业生产技术的进步开辟了道路,并将继续推进其向前发展。

第一节 基本有机化学工业的原料^(1~6)

在20世纪初期,基本有机化学工业的原料主要是以煤为基础,利用煤焦油中所含的芳烃来制造染料、香料和药物等所需的原料和中间体,后来利用由煤得到的电石,发展了乙炔工业,用乙炔来生产乙醛、醋酸等化工原料及合成材料的单体。在30年代,开始用石油为原料来生产基本有机化工产品。由于石油和天然气资源丰富,可供大规模制取乙烯、丙烯等低级烯烃,成本较低。以它们为原料比以煤(包括乙炔)为原料可制取的基本有机化

工产品，其品种要多得多。50年代初各国竞相发展以石油为原料的基本有机化学工业，从而出现了新兴的“石油化学工业”。50年代末60年代初，一些重大的石油化工科学技术相继研究成功，推进了石油化学工业的迅速发展，促使基本有机化学工业的原料由煤转向石油。这一根本的变革，给基本有机化学工业的发展，带来了广阔的前景，在短短的20多年中，无论在产品的品种和生产规模方面都得到了前所未有的发展。

70年代以来，在能源危机的影响下，在世界范围内开展了开发新原料的研究工作，其中以一碳化学新技术，受到普遍重视。所谓一碳化学技术，就是将含有一个碳原子的化合物（主要是一氧化碳和甲醇）为原料，通过化学加工合成含有两个或两个以上碳原子的基本有机化工产品的技术。这些一碳化合物除可由天然气获得外，也可由煤来制取。故随着一碳化学技术的发展，又将使煤在基本有机化学工业中的地位得到增长。但由于存在着经济性和原料输送等问题，一碳化学技术的开发和应用受到一定的限制，尤其在生产大量基本有机化工产品方面。据展望在21世纪世界基本有机化学工业的主要原料仍将是石油，但一碳化学也将会有较大的发展。

一、天然气及其加工产物^[7~9]

(一) 天然气的组成

天然气是埋藏在地下深度不同地层中的可燃性气体。它主要由甲烷、乙烷、丙烷和丁烷组成，并含有少量戊烷以上的重组分及二氧化碳、氮、硫化氢、氦等杂质。

天然气有干气和湿气、富气和贫气之分。一般每米³气体中C₅以上重质烃含量低于13.5 × 10⁻⁶米³的为干气，高于此值为湿气；含C₃以上烃类超过94 × 10⁻⁶米³的为富气，低于此值为贫气。我国天然气蕴藏量丰富，其组成随产地而异。表1为四川一些产地天然气组成举例。

表 1 天然气组成举例

产 地	组成, %(体积)									
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	H ₂ S	H ₂	N ₂	He
庙高寺	96.42	0.73	0.14	0.04			0.69		1.93	0.05
自流井	97.12	0.56	0.07			1.135	0.02	0.002	1.06	0.032
中 坝	82.78	1.69	0.68	0.72	0.76	4.51	6.75	0.05	0.67	

天然气有单独蕴藏的丰富资源，通常称为气田，由气田采出的天然气，主要成分是甲烷，有的气田所采天然气甲烷含量可高达99%以上。湿天然气的产地常常和石油产地在一起，它们随石油一起开采出来，故通常称为油田气，又称油田伴生气。油田气的成分也是以甲烷为主，并含有乙烷、丙烷和丁烷以及少量轻汽油。此外还含有杂质硫化氢、二氧化碳和氢等。油田气中的丙烷、丁烷能以“液化气体”的形式分离出来，这种液化气体又称“液化石油气”(LPG)。油田气中C₅以上烷烃则能以“气体汽油”形式分离出来，通常称为凝析油，几种油田气的成分见表2。

(二) 天然气的化工利用

表 2 几种油田气组成

产地	组成, %(体积)								
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	H ₂ S	其它
大庆油田	79.75	1.9	7.6	5.62	其 余				3.31
胜利油田	86.6	4.2	3.5	2.6	1.1	0.3	0.6	1.1	
大港油田	76.29	11.0	6.0	4.0	1.36			0.71	

天然气(包括油田气)中甲烷的化工利用主要有三个途径:在镍催化剂作用下经高温水蒸气转化或经部分氧化法制成合成气(CO+H₂),然后进一步合成甲醇、高级醇、氨、尿素以及一碳化学产品;经部分氧化制造乙炔,发展乙炔化学工业;直接用于生产各种化工产品,例如炭黑,氢氰酸,各种氯代甲烷、硝基甲烷等。

湿天然气或油田气经脱硫脱水预处理后,用压缩冷冻等方法可将其中C₂以上烷烃分离出来,进一步加工利用。乙烷、丙烷和丁烷是裂解制乙烯和丙烯的重要气态烃原料。丙烷也可用于氧化制乙醛。丁烷可用于氧化制醋酸和顺丁烯二酸酐;脱氢制1,3-丁二烯等化工产品。天然气(包括油田气)的化工利用途径见表3所示。

二、石油及其加工产物^[10~14]

石油是一种有气味的粘稠状液体,其色泽是黄到黑褐色,色泽深浅与密度大小有关,也与所含组成有关。

石油组成非常复杂,主要是由碳、氢两元素组成的各种烃类,并含有少量含氮、含硫和含氧化合物,各种元素的平均含量是:

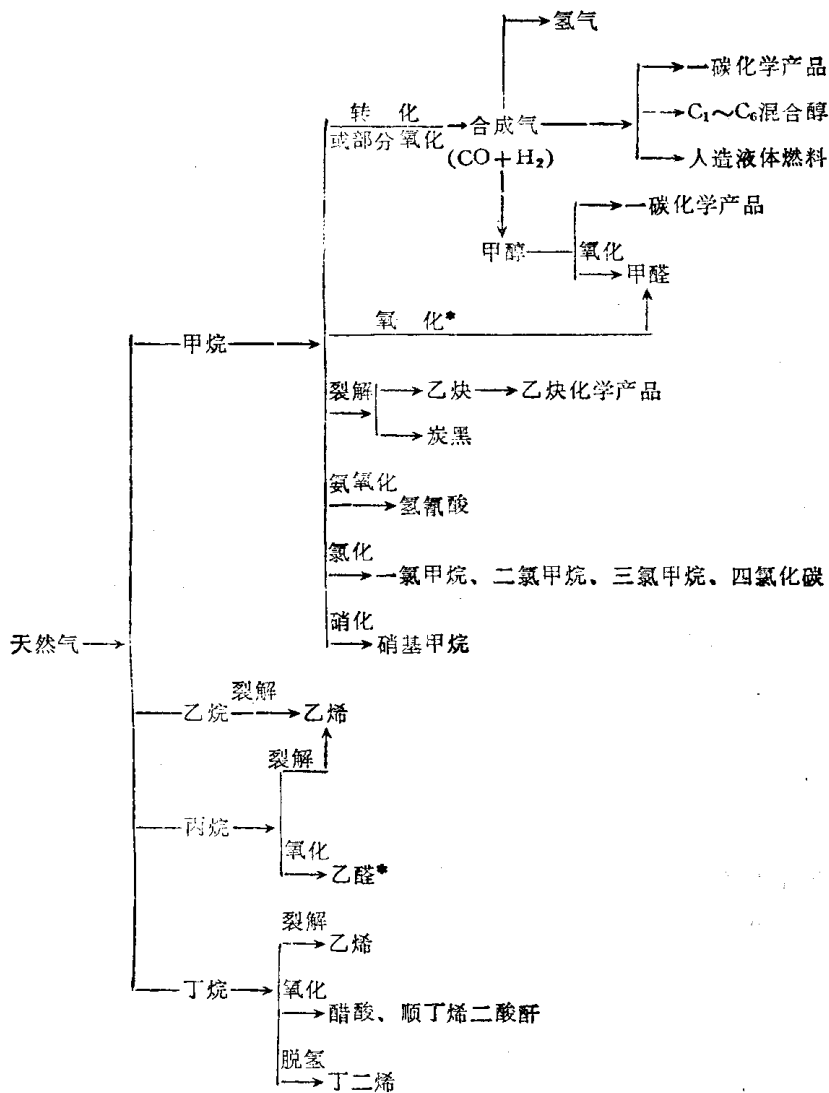
C.....	83~87%
H.....	11~14%
O,S,N.....	1%左右

石油中所含烃类有烷烃、环烷烃和芳香烃三种。根据其所含烃类主要成分的不同可以把石油分为三大类: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。我国所产石油大多属于烷基石油,如大庆原油就属于低碱低胶质、高烷烃类石油,含有较多的高级直链烷烃。表4为大庆原油的主要物化性质。

石油中所含硫化物有硫化氢、硫醇(RSH)、硫醚(RSR)、二硫化物(RSSR)和杂环化合物等。多数石油含硫总量小于1%。这些硫化物都有一种臭味,对设备有腐蚀性。有些硫化物如硫醚、二硫化物等本身无腐蚀性。但受热后会分解生成腐蚀性较强的硫醇与硫化氢,燃烧生成的二氧化硫会造成空气污染,硫化物还能使催化剂中毒。所以除掉油品中的硫化物是石油加工过程中重要的一环。石油中氮化物含量在千分之几至万分之几,胶质越多,含氮量也愈高。氮化物主要是吡咯、吡啶、喹啉和胺类等。石油中氧化物含量变化很大,从千分之几到1%,主要是环烷酸和酚类等,也具有腐蚀性。

石油中胶状物质(胶质、沥青质、沥青质酸等)对热不稳定,很容易起叠合和分解作用,其结构非常复杂,具有很大的分子量,不挥发,绝大部分集中在石油的残渣中,油品越重,所含胶状物质也越多。

表 3 天然气的化工利用途径



*表中有*号者尚未工业化，以下各表同。

表 4 大庆原油的主要物化性质

项 目	数 据	项 目	数 据
密度, kg/m ³	0.8615 × 10 ⁻³	至100℃馏分量	1%
动力粘度, Pa·s	23.79 × 10 ⁻³	至120℃馏分量	3%
凝固点, °C	23	至160℃馏分量	13%
闪点, °C	38	至200℃馏分量	22%
含蜡量, 蒸馏值	17.9%, 熔点51~52°C	至240℃馏分量	31%
元素分析		至280℃馏分量	39%
C	85.74%	至300℃馏分量	25%
H	13.31%	胶质	15.9%
S	0.11%	沥青质	0.98%
平均分子量	300	残 炭	3.1%
馏 程		盐 分(NaCl), kg/m ³	0.133
初馏点, °C	79	灰 分	0.02%

从地下开采出来的未经加工处理的石油称为原油。原油一般不直接利用，须经过加工制成各类石油产品。根据不同的需要对油品沸程的划分也略有不同，一般可分为：轻汽油（50~140℃）；汽油（140~200℃），航空煤油（145~230℃）；煤油（180~310℃）；柴油（260~350℃）；润滑油（350~520℃）；重油（渣油）（>520℃）等。下面简单介绍与基本有机化学工业有关的石油加工方法。

（一）常减压蒸馏

原油在蒸馏前，一般先经脱盐、脱水处理。要求含盐量不大于 0.05Kg/m^3 ，含盐量高时，会造成蒸馏装置严重腐蚀和炉管结盐，使加热炉迅速降低传热效果。要求含水量不超过0.2%，含水量高时，会使能耗增高。在加工含硫原油时，应在炼制过程中加入适当的碱性中和剂和缓蚀剂，以减少设备的腐蚀。常减压蒸馏的流程见图1所示。

原油经预热至200~240℃后，入初馏塔。轻烃由初馏塔塔顶蒸出，经冷却后入分离器分离掉水和未凝气体，分离器顶部逸出的气体称为“拔顶气”，约占原油的0.15~0.4%。拔顶气含乙烷约2~4%，丙烷30%左右，丁烷40~50%，其余为 C_5 和夹带的少量 C_5 以上组分。拔顶气一般作燃料用，也是生产乙烯的裂解原料。

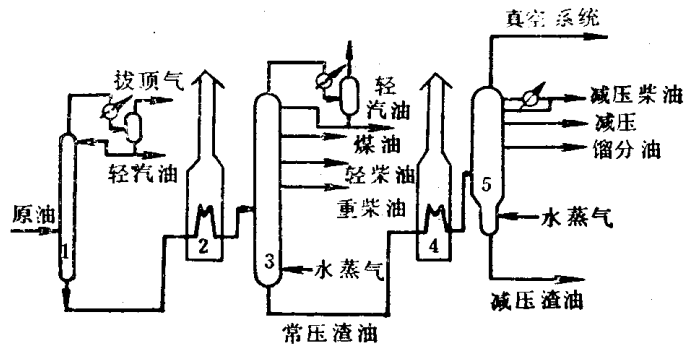


图1 原油常减压蒸馏流程

1—初馏塔；2—常压加热炉；3—常压塔；
4—减压加热炉；5—减压塔

初馏塔塔顶蒸出的轻汽油（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加热至360~370℃，再入常压塔分割出轻汽油、煤油、轻柴油、重柴油（AGO）等馏分，它们都可作为生产乙烯的裂解原料。轻汽油和重柴油也分别是催化重整和催化裂化的原料。

留在常压塔底的重馏分称常压渣油，为了避免在高温下蒸馏而导致组分进一步分解，采用减压操作。将常压渣油在减压加热炉中加热至380~400℃，入减压蒸馏塔，减压塔第一侧线可出减压柴油（VGO），一般把侧线产品统称减压馏分油。塔底为减压渣油，减压柴油也可作生产乙烯的裂解原料和催化裂化原料，减压渣油可用于生产石油焦或石油沥青。

（二）催化裂化

催化裂化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。

裂化是一化学加工过程，有热裂化和催化裂化两种工艺。热裂化是在480~500℃条件下进行，催化裂化是在催化剂存在下于500℃左右温度条件下进行。直链烷烃在催化裂化条件下，主要发生的化学变化有：

- （1）碳链的断裂和脱氢反应——生成分子量较小的烷烃和烯烃。
- （2）异构化反应——使产物中异构烃含量增加。

(3) 环烷化和芳构化反应——使产物中芳烃含量增加。

(4) 叠合、脱氢缩合等反应——生成分子量更大的烃以及焦炭。由于催化裂化过程中有焦炭生成，故催化剂需频繁再生。

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Y分子筛为催化剂的提升管催化裂化两种，图2为流化床催化裂化的工艺流程示意图。

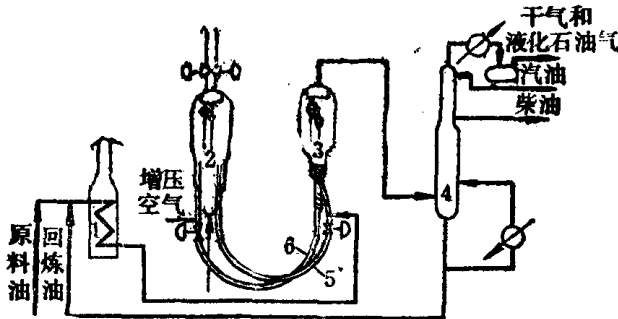


图 2 催化裂化工艺流程

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)

催化裂化原料油预热到 360 ~ 380℃，用喷嘴雾化，喷入提升管(I)的上部，与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进行裂解反应，反应温度主要依靠催化剂的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。

经催化裂化后的催化剂，温度降低，

且表面附着大量焦炭而失活。失活的催化剂经提升管(II)借高温增压空气送至再生器，在再生器进行烧焦再生，再生时催化剂的温度升至 570 ~ 600℃，再生后的高温催化剂复经提升管(I)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，分馏出汽油、柴油等馏分油，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 10 ~ 17%，其组成因所用原料不同、催化剂不同和反应条件不同而有异。表5为液化石油气组成举例。

表 5 液化石油气组成举例

	组成, %(质量)										
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₈	iC ₄ H ₈	C ₅ H ₁₂
例一			1.69		11.66	23.96	6.25	23.27	21.77	6.26	5.14
例二	1		1.37	0.34	10.02	28.30	5.24	25.89	17.48	8.59	2.12

液化石油气是可贵的基本有机化工原料，其中所含的丙烯、正丁烯和异丁烯都可直接用于生产各种基本有机化工产品，所含的正构烷烃也是生产乙烯的裂解原料。

(三) 催化重整

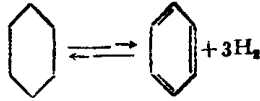
催化重整是使原油常压蒸馏所得的轻汽油馏分经过化学加工转变成富含芳烃的高辛烷值汽油的过程，现在该法不仅用于生产高辛烷值汽油，且已成为生产芳烃的一个重要方法。

催化重整常用的催化剂是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下面几类：

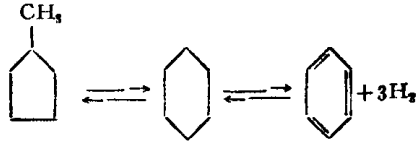
(1) 环烷烃脱氢芳构化

例



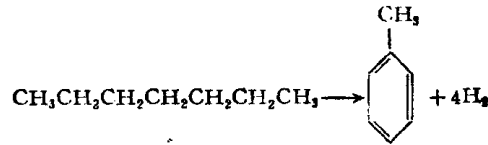
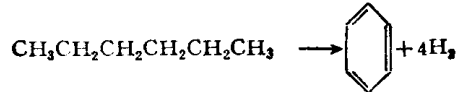
(2) 环烷烃异构化脱氢形成芳烃

例



(3) 烷烃脱氢芳构化

例



(4) 正构烷烃的异构化和加氢裂化等反应。加氢裂化反应的发生，会降低芳烃的收率，应尽量抑制其反应发生。

经重整后得到的重整汽油含芳烃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（如乙二醇醚、环丁砜等），将重整汽油中的芳烃萃取出来，然后将溶剂分离掉，经水洗后获得基本上不含非芳烃的芳烃混合物，再经精馏得到产品苯、甲苯和二甲苯。催化重整的工艺流程主要有三个组成部分：预处理、催化重整、萃取和精馏。预处理及催化重整部分的工艺流程如图3所示。

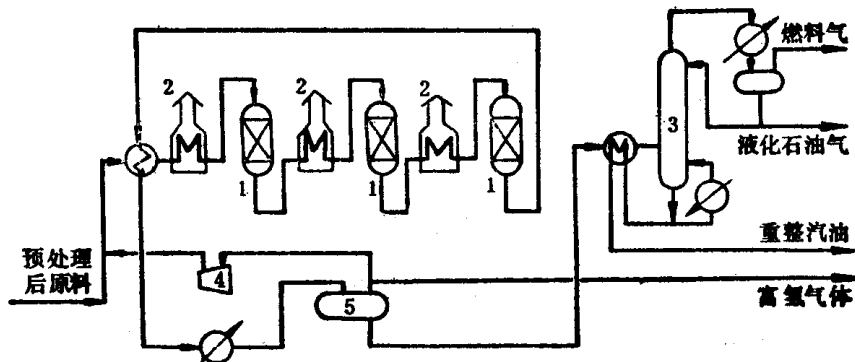


图3 催化重整工艺流程

1—反应器；2—加热炉；3—稳定塔；4—循环压缩机；5—分离器

催化重整的原料油不宜过重，一般终沸点不得高于200℃。重整过程对原料杂质含量有严格要求。如砷、铝、钼、汞、硫、有机氮化物等都会使催化剂中毒而失去活性，尤其对砷最为敏感，因此原料油中含砷量不宜大于0.1ppm。原料油需先脱除砷，再经加氢精制以脱除有机硫和有机氮等有害杂质，然后进入重整装置。重整反应温度为500℃左右，

压力为2MPa左右。环烷烃和烷烃的芳构化反应都是强吸热反应(反应热为628~837kJ/kg重整原料),重整反应是在绝热条件下进行的,为了保持一定的反应温度,一般重整反应器由三(或四)个反应器串联,中间设加热炉,以补偿反应所吸收的热量。自最后一个反应器出来的物料,经冷却后,进入分离器分离出富氢循环气(多余部分排出),所得液体入稳定塔,脱去轻组分(燃料气和液化石油气)后,得重整汽油。重整汽油经溶剂萃取后,萃余油可混入商品汽油,萃取液分离掉溶剂和水洗后,再经精馏可分别得到纯苯、甲苯和二甲苯以及C₉芳烃。

(四) 加氢裂化

加氢裂化是炼油工业中增产航空喷气燃料和优质轻柴油常采用的一种方法。加氢裂化所用催化剂有贵金属(Pt, Pd)和非贵金属(Ni, Mo, W)两种,常用的载体固体酸,如硅酸铝分子筛等。将重质馏分油(例如减压渣油)在催化剂存在下于10~20MPa和430~450℃条件下进行加氢裂解,可得到优质的汽、煤、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量较小的烷烃;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合物和有机含氮化合物的氢解。加氢裂化产品收率高,质量好。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。表6是减压柴油加氢裂解产品的组成。

表6 减压柴油加氢裂解产品

组成,%(质量)	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

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,虽仍是重质油,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(正丁烷、异丁烷)等也是有用的化工原料。

综上所述,从石油加工可得到基本有机化学工业原料的主要途径如表7所示。

三、煤及其加工产物^[15~18]

煤是自然界蕴藏量很丰富的资源,到目前为止世界上已探测的煤炭资源与石油相比要丰富得多。我国的煤炭资源极为丰富,因此从长远观点来看,发展以煤为原料的基本有机化学工业具有重要意义。煤的品种很多,然而它们都是由无机物和有机物两部分组成,无机物主要是水分和矿物质;有机物主要是碳、氢、氧和少量氮、硫、磷等元素组成。各种煤所含的碳、氢、氧元素组成见表8。

煤的结构很复杂,是以芳香核结构为主具有烷基侧链和含氧、含硫、含氮基团的高分子化合物。因此从煤加工产品可得到很多从石油加工产品难于得到的基本有机化工原料和产品,如萘、蒽、菲、酚类、喹啉、吡啶、呋唑等。长期以来煤主要是作为燃料,其化工利用较少,这是不经济的。因此开展煤的化工利用,为基本有机化学工业提供更多

表 7 从石油加工可获得的基本有机化学工业原料

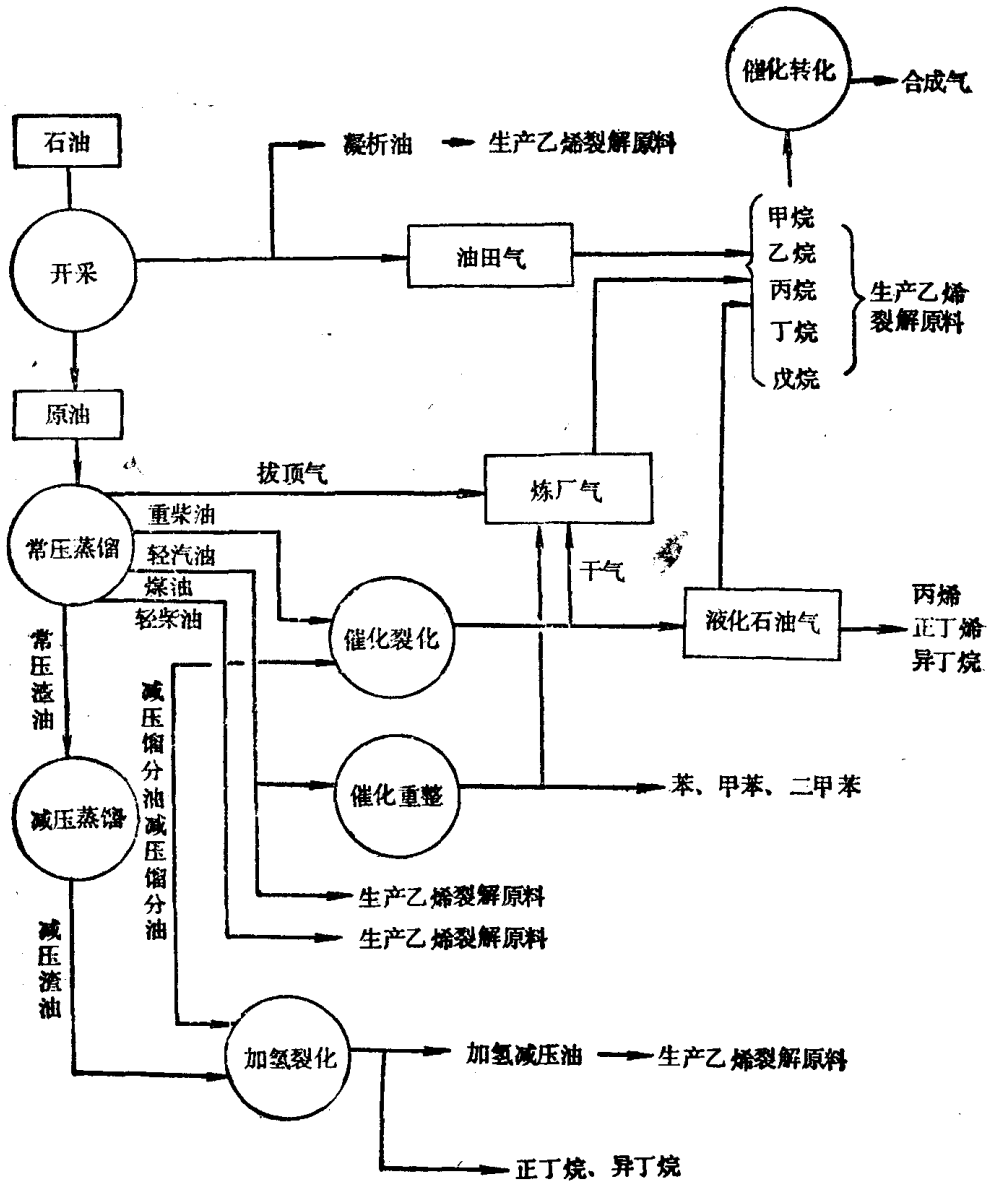


表 8 煤的主要元素组成

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

的原料和产品，具有重要的意义。对基本有机化学工业有关几种煤的化学加工方法作一简单介绍。

(一) 煤的干馏

将煤隔绝空气加热，随着温度的升高，煤中有机物逐渐开始分解，其中挥发性物质呈