

高级 技工规划教材

有机化工工艺

第二版

● 窦锦民 主编



化学工业出版社

高级技工规划教材

有机化工工艺

第二版

窦锦民 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分十一章，主要介绍了有机化工原料及原料路线的选择方法，烃类裂解及裂解气的净化与分离，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，高聚物合成工艺过程原理及合成技术，生物化工的基本知识等内容。既对产品的性能和应用、工业生产方法、生产原理、工艺条件选择、工艺流程组织等进行了简明阐述，又结合生产实际对化工生产中实用操作技术、安全技术、能量有效利用技术和“三废”治理技术进行了综合分析和介绍，还对部分产品的国内外生产技术发展前景进行了展望。

本书为高级技工化工工艺专业的技能课教材，也可作为化工企业有机化工高级工培训教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化工工艺/窦锦民主编. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 2011. 7
高级技工规划教材
ISBN 978-7-122-11561-4

I. 有… II. 窦… III. 有机化工-工艺学-技
工学校-教材 IV. TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 113899 号

责任编辑: 于 卉
责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 于 兵

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 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{1}{4}$ 字数 410 千字 2012 年 6 月北京第 2 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: 29.20 元

版权所有 违者必究

全国化工高级技工教材编审委员会

主 任 毛民海

副主任 苏靖林 律国辉 张文兵 张秋生 李成飞 曾繁京
张朝晖 胡仲胜 杨絨立

委 员 (排名不分先后顺序)

毛民海	苏靖林	律国辉	张文兵	张秋生	李成飞
曾繁京	张朝晖	胡仲胜	杨絨立	江海傲	林远昌
郭养安	贺召平	陈久森	吴卫东	王永利	陆善平
王矿生	王杜生	张 荣	姚成秀	李国平	李文原
周仕安	王 宁	陈洪利	郑 骏	韩立君	桂 昕
肖建华	李晓阳	李社全	李先锋	何迎健	周兴良
米俊峰	王应铁				

前 言

《有机化工工艺》于2006年2月第一次出版发行，因其内容精练、信息量大而备受广大读者欢迎，在技工学校的教学中发挥了积极作用。经过近五年的应用，针对教材中存在的问题，征求部分使用者的意见和建议，结合化工企业的实际情况，对第一版的内容进行了如下修订。

1. 将第三章和第四章烃类裂解部分内容进行了适当简化；
2. 甲醇合成以低压法为主，高压法只做简单介绍，突出了工艺流程介绍、正常操作、开停车及事故处理等方面的内容；
3. 对流程图和文字进行了修订；
4. 对部分陈旧内容进行更新，结合当前化工发展趋势，突出新产品、新技术、新工艺和新设备。原理性内容适当减少，对代表性产品增加了生产操作方法；

由于编者的水平有限，书中不妥之处恳请各位同仁和读者指正。

此次修订的由第一版的全体编写人员共同完成，统稿工作由主编窦锦民完成。

2011年5月

第一版前言

本书是根据劳动和社会保障部颁布的《高级技工学校化工工艺专业教学计划》由全国化工高级技工教育教学指导委员会组织编写的全国化工高级技工教材。

全书共分十一章，主要内容是有机化工原料及原料路线的选择方法，烃类裂解及裂解气的净化与分离，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，高聚物合成工艺过程原理及合成技术，生物化工的基本知识等。

为了体现高级工的培训特点，突出了操作技能训练。本书主要以常用有机产品的生产为体系进行编排，既对产品的性能和应用、工业生产方法、生产原理、工艺条件选择、工艺流程组织等进行详细阐述，又结合生产实际对化工生产中实用操作技术、安全技术、能量有效利用技术和环境保护等方面进行了综合分析或介绍，还对部分产品生产技术的发展前景进行了展望。为了便于学习，启发思考，每章内容均有学习目标、复习与思考题。

本书由窦锦民编写绪论、第三章烃类裂解、第四章裂解气的净化与分离、第八章乙苯及苯乙烯的生产及附录；李建法编写第一章基本有机化学工业的原料、第二章常用指标和工业催化剂、第六章乙醛与乙酸的生产。丁惠萍编写第五章甲醇与甲醛的生产、第十一章生物化工技术简介；朱德云编写第七章环氧乙烷和丙烯腈的生产、第九章化工工艺计算及反应器、第十章高聚物合成工艺。全书由窦锦民统稿，程家树主审。

本教材在编写过程中得到了中国化工教育协会、化学工业出版社、全国化工高级技工教育教学指导委员会及有关学校的大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于编者的水平有限，不妥之处在所难免，敬请各位老师和广大读者给予指正。

编者
2005年10月

目 录

绪论	1
一、有机化工及其在国民经济中的作用	1
二、有机化工的发展概况	1
三、有机化工的生产特点	3
四、有机化工的发展方向	5
五、有机化工工艺的性质、任务、特点 和学习方法	6
第一章 基本有机化学工业的原料	7
第一节 煤及其化工利用	7
一、煤的干馏	8
二、煤的气化与液化	10
三、煤生产电石	10
第二节 天然气的化工利用	11
一、天然气的组成和分类	11
二、天然气的化工利用	11
第三节 石油及其化工利用	12
一、石油的组成和分类	12
二、石油的常减压蒸馏	13
三、催化裂化	14
四、催化加氢	15
五、催化重整	16
六、从石油获取基本有机产品的途径	17
第四节 生物质及其化工利用	18
一、生物质分类	18
二、生物质的化工利用	18
第五节 化工生产的主要产品	20
一、碳一系列产品	20
二、碳二系列产品	21
三、碳三系列产品	22
四、碳四系列产品	22
五、芳烃系列主要产品	22
六、合成高分子化工主要产品	23
七、功能高分子材料	24
八、精细化工主要产品	24
复习与思考题	24
第二章 常用指标和工业催化剂	26
第一节 常用指标	26
一、转化率、产率和收率	26
二、消耗定额	29
三、空间速率和接触时间	30
第二节 工业催化剂	31
一、催化剂的基本特征	31
二、催化剂的活性、选择性和作用	32
三、催化剂的组成	33
四、固体催化剂的物理性能	34
五、固体催化剂的制备方法	35
六、催化剂的活化、使用和再生	35
七、对工业催化剂的要求	38
复习与思考题	39
第三章 烃类裂解	40
第一节 裂解反应和反应机理	41
一、烃类裂解的一次反应	41
二、烃类裂解的二次反应	45
三、烃类裂解反应机理	46
第二节 乙烯生产原料和操作条件	48
一、乙烯生产原料的特性参数	49
二、表示裂解过程的几个常用指标	51
三、操作条件对裂解的影响	53
第三节 管式炉裂解工艺流程	57
一、管式炉裂解制乙烯	57
二、裂解气的急冷和急冷换热器	61
三、管式炉的结焦与清焦	64
四、USC型炉裂解和急冷工艺	65
五、裂解系统不正常现象及处理方法	68
复习与思考题	69

第四章 裂解气的净化与分离	70		
第一节 概述	70	一、脱甲烷塔	90
一、裂解气的组成和分离要求	70	二、乙烯回收率	91
二、裂解气分离方法和深冷法流程	71	三、乙烯塔和丙烯塔	94
第二节 裂解气预处理	72	第五节 裂解气深冷分离流程	96
一、酸性气体脱除	73	一、三种流程工艺	96
二、裂解气脱水	75	二、三种流程比较	98
三、炔烃脱除	78	第六节 乙烯工业的发展趋势	100
第三节 压缩与制冷	82	一、管式炉裂解技术展望	100
一、裂解气压缩	82	二、生产乙烯的其他方法	100
二、裂解气分离系统能量利用	84	复习与思考题	101
第四节 精馏分离	90		
第五章 甲醇与甲醛的生产	103		
第一节 一氧化碳加氢合成甲醇	103	一、甲醇合成工段开、停车及操作要点 (以低压法为例)	111
一、甲醇的性质和用途	104	二、甲醇精馏工段开、停车及操作要点 (以双效三塔精馏为例)	112
二、甲醇合成原理	104	第三节 甲醛的生产	115
三、催化剂和影响因素	105	一、甲醛的性质和用途	115
四、工艺流程	106	二、甲醛的生产方法简介	116
五、合成甲醇的主要设备	107	复习与思考题	119
六、粗甲醇的分离	109		
第二节 甲醇生产操作与控制	111		
第六章 乙醛与乙酸的生产	121		
第一节 乙醛的生产	121	三、乙醛氧化生产乙酸	133
一、乙醛的性质和用途	121	第三节 甲醇低压碳化生产乙酸	139
二、乙醛的生产方法	122	一、反应原理	139
三、乙炔液相水合法生产乙醛	122	二、工艺条件	139
四、乙烯液相氧化法生产乙醛	126	三、反应器	140
第二节 乙酸的生产	129	四、工艺流程	140
一、乙酸的性质和用途	129	五、主要优缺点	141
二、乙酸的生产方法	130	复习与思考题	141
第七章 环氧乙烷和丙烯腈的生产	142		
第一节 环氧乙烷的生产	142	技术的新进展	150
一、环氧乙烷的性质和用途	143	第二节 丙烯腈的生产	150
二、乙烯直接氧化法制环氧乙烷的反应原理	144	一、丙烯腈的性质与用途	150
三、乙烯环氧化的工艺条件	146	二、工业生产方法	151
四、乙烯氧气氧化法生产环氧乙烷的工艺流程	147	三、丙烯氨氧化法生产丙烯腈	152
五、主要设备——环氧乙烷反应器	148	四、丙烯腈生产的安全技术	153
六、环氧乙烷生产工艺		五、丙烯腈生产的发展方向	154
		复习与思考题	154
第八章 乙苯及苯乙烯的生产	156		
第一节 乙苯的生产	156	二、反应过程	157
一、乙苯的性质与用途	156	三、催化剂	158

四、影响因素	158	二、乙苯催化脱氢生产苯乙烯	163
五、工艺流程	159	三、催化剂	165
第二节 苯乙烯的生产	162	四、影响因素	166
一、苯乙烯的性质、用途及 合成方法简介	162	五、工艺流程	167
二、乙苯催化脱氢生产苯乙烯	163	复习与思考题	171
三、催化剂	165		
四、影响因素	166		
五、工艺流程	167		
复习与思考题	171		
第九章 化工工艺计算及反应器	172		
第一节 物料衡算	172	三、热量衡算举例	183
一、物料衡算的目的和意义	172	第三节 反应器	187
二、反应过程物料衡算的步骤	172	一、反应器的分类	187
三、一般反应过程的物料衡算	173	二、对反应器的要求	188
四、具有循环过程的物料衡算	179	三、典型化学反应器	188
第二节 热量衡算	181	复习与思考题	195
一、热量衡算的目的和意义	181	习题	195
二、热量衡算的步骤	181		
第十章 高聚物合成工艺	198		
第一节 概述	198	七、不饱和聚酯树脂与塑料	216
一、高聚物的基本概念	198	第三节 合成橡胶	218
二、聚合反应机理	200	一、丁苯橡胶	219
三、聚合反应的实施方法	201	二、顺丁橡胶	220
第二节 合成树脂与塑料	202	三、异戊橡胶	223
一、合成树脂与塑料	202	四、氯丁橡胶	225
二、塑料的分类与组成	203	第四节 合成纤维	226
三、塑料的成型与加工	203	一、聚酰胺纤维	226
四、聚氯乙烯	203	二、聚丙烯腈纤维	230
五、聚乙烯	207	复习与思考题	233
六、酚醛树脂	213		
第十一章 生物化工技术简介	234		
第一节 概述	234	一、生物药物的来源、特性、分类	240
一、生物技术及其发展史	234	二、生物药物的制备	241
二、生物化工及其发展	235	第四节 生物材料	242
第二节 生物发酵	237	一、生物材料的分类	242
一、发酵方法	237	二、生物材料的发展与前景	243
二、发酵过程的主要控制参数	238	复习与思考题	243
第三节 生物制药	239		
附录	244		
一、物理量的单位	244	四、饱和水蒸气性质	246
二、水的物理性质	244	五、某些液体的物理性质	248
三、干空气的物理性质 ($p=101.3\text{kPa}$)	245	六、某些气体的物理性质	249
参考文献	250		

绪 论

一、有机化工及其在国民经济中的作用

有机化学工业包括三大门类：即基本有机化学工业，有机精细化学工业和高分子化学工业。

基本有机化学工业是国民经济的重要基础产业，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、酸、酮及其衍生物、卤代物、环氧化合物和有机含氮化合物等。某些产品具有独立用途，如溶剂、萃取剂、抗冻剂等，广泛应用于油漆工业、油脂工业、运输工业及其他工业。但是数量更多的产品，则是为生产其他有机化工产品提供基础原料。

有机精细化学工业是利用基本有机化工产品，经过深度精细加工，生产具有功能性和最终使用性的有机化合物产品的工业。有机精细化工包括：表面活性剂、水质稳定剂、塑料和橡胶助剂、黏合剂、合成染料、合成农药和医药、涂料、香料、添加剂、阻燃剂等行业。有机精细化工具有生产质量要求高、产量较少、合成过程复杂、产品分子结构较复杂、品种繁多等特点。

高分子化学工业是利用基本有机化工产品生产高相对分子质量的合成树脂及塑料、合成纤维、合成橡胶（简称三大合成材料）等高分子合成材料。

因此，基本有机化学工业是其他有机化学工业的基础，其发展水平是衡量一个国家经济实力和科学技术水平的重要标志之一。

人们通常把有机化学工业比作一棵果树。煤、石油、天然气和农林副产品（生物质资源）是肥沃的土壤，它供给果树生长的各种营养；烃、醇、醚、醛、酮、羧酸、酯等基本有机化工产品，则是果树的树根、树干和枝叶；而有机精细化工和高分子化工的产品就是果实。根基牢固，主干茁壮，枝叶茂盛，才能收获丰盛的果实。没有强大的基本有机化学工业，有机化学工业则如无源之水、无本之木。

另外，生物化工技术是近几年发展迅速的化工领域，特别在生物制药、生物材料等方面取得了一系列技术突破。

二、有机化工的发展概况

有机化工的发展与原料的来源具有密切的关系。

利用农林副产品（生物质资源）获取有机化学工业的原料和产品，已具有悠久的历史，如用含淀粉较多的农副产品以发酵法生产酒精、乙酸等。另外，天然油脂可生产肥皂；农作物的皮、壳、秆可通过水解法生产糠醛。在17世纪人们发现将木材干馏可制取甲醇（联产乙酸和丙酮）。生物质是取之不尽、用之不竭的天然资源。随着技术水平的不断提高，利用生物质资源制取有机化工产品，将逐渐显现出其在原料方面的强大优势。

2 有机化工工艺

19 世纪下半叶, 随着钢铁工业的发展, 煤炭炼焦业兴起, 推动了煤化工的发展。从炼焦副产的煤焦油中可提取芳烃, 以芳烃为基础原料, 可生产出多种药物、染料等。随后, 加拿大 Thomas Lovel Willson 用焦炭和生石灰熔炼出电石 (CaC_2), 1895 年建成电石工厂, 由电石生产乙炔。乙炔最初用于金属切割和焊接, 1910 年开始将乙炔用于生产有机化学品, 如乙醛、乙酸、丙酮、氯乙烯等, 从而使电石工业迅速发展起来。此后, 由于高分子化工的发展, 使乙炔制丁二烯、氯乙烯、丙烯腈、丁二醇、丙烯酸等的生产技术和生产规模, 达到了一个新的水平。20 世纪 60 年代以前, 以煤为原料, 通过电石乙炔、煤焦油和合成气制取有机化工产品, 是有机化学工业的主导。由于这一时期的化学工业是以煤为原料发展起来的, 称之为煤化学工业, 又由于当时的基本有机化工产品基本上都由乙炔制取, 所以当时的基本有机化学工业又称为乙炔化学工业, 并以乙炔的产量作为有机化工发展水平的标志。

20 世纪 40 年代末期, 石油化学工业开始兴起, 煤在有机化工原料中的地位逐渐被石油和天然气所取代, 使煤在有机化工原料中的比重逐年下降。这主要是因为以石油和天然气为原料生产烯烃(乙烯、丙烯等)比以煤为原料生产电石乙炔成本要低, 而以乙烯、丙烯为原料, 可以合成出品种更多、更廉价的有机化学品和高分子材料。到 20 世纪 50~60 年代, 以石油、天然气为原料的基本有机化学工业迅速发展。以石油、天然气为原料的化学工业, 称为石油化学工业。到 20 世纪 80 年代, 在技术发达国家, 由石油和天然气为原料的有机化工产品已占有有机产品总量的 90% 以上。乙烯是基本有机化工最重要的产品, 它的发展带动着整个有机化工的发展。因此, 乙烯产量往往作为一个国家基本有机化工发展水平的标志。

世界石油资源比煤资源少得多(表 0-1)。我国自然资源的基本特点是富煤、贫油、少气。与石油和天然气比较而言, 我国煤炭的储量相对比较丰富, 煤炭资源总量为 1.5×10^{12} t, 占世界储量的 10.1% (表 0-2)。而石油仅占 3.7% (表 0-3), 天然气仅占 2% (表 0-4)。

表 0-1 世界矿物资源储量/亿吨标准煤^①

项 目	地质估计储量	探明储量	可采数量
石油	3600	1260	1270
天然气	2760	790	790
油页岩含油	7200	500	300
油砂中含油	3600	500	300
褐煤	77280	20000	4930
煤	23990	10000	1440
合计	118430	33050	9030

① 吨标准煤 (tec, tSKE), 1tec, tSKE=29.3076GJ。

表 0-2 煤炭资源及其生产、消费状况

项 目	全世界		中 国			
	总量/t	人均/t	总量/t	占世界比重	世界排名	人均/t
资源量	1.481×10^{13}	2786t	1.5×10^{12}	10.1%	3	1913
探明可采储量	1.03×10^{12}	187.12	1.145×10^{11}	11.12%	10	98.94
年产量	4.717×10^9	0.813	1.397×10^9	29.6%	1	1.141
年消费量(1994)	4.905×10^9	0.845	1.447×10^9	29.5%	1	1.182

合成气由煤、石油、天然气均可制得。由于以煤气化生产合成气的能耗比从石油和天然气生产合成气高 30%~40%，但从长远考虑，如我国煤资源丰富的国家，应加速大型煤气化方法的开发和煤的液化转化为燃油的方法研究。这是一个与国家能源结构和国家能源安全相关的重大课题。

表 0-3 石油资源及生产、消费状况

项 目	全世界		中 国			
	总量	人均/t	总量	占世界比重/%	世界排名	人均/t
资源量	2.49×10^{12} t	437	9.3×10^{10} t	3.7	10	75.98
剩余探明储量	1.409×10^{11} t	24.72	3.3×10^9 t	2.3	10	2.70
储采比	42.2 年	—	20.7 年	—	10	—
产量	3.361×10^9 t	0.579	1.57×10^8 t	4.7	5	0.128
消费量	3.312×10^9 t	0.571	1.72×10^8 t	5.2	4	0.142

表 0-4 常规天然气资源及生产、消费状况

项 目	全世界		中 国			
	总量	人均/m ³	总量	占世界比重/%	世界排名	人均/m ³
资源量	1.925×10^{15} m ³	333817	3.8×10^{13} m ³	2	—	31045
探明储量	4.044×10^{14} m ³	70110	1.64×10^{12} m ³	0.4	—	1327
探明可采储量	1.467×10^{14} m ³	25433	9.5×10^{11} m ³	0.6	—	769
储采比	65 年[1999]	—	58.8 年	—	—	—
年产量(1997)	2.2×10^{12} m ³	381.4	2.27×10^{10} m ³	1	21	18
消费量(1997)	2.3×10^{12} m ³	398.7	2.12×10^{10} m ³	0.92	—	17
年产油气能量比	1 : 0.7	—	1 : 0.14	—	—	—

注：1997 年中国人口 12.36 亿，1996 年世界人口 57.68 亿。

三、有机化工的生产特点

1. 生产规模大

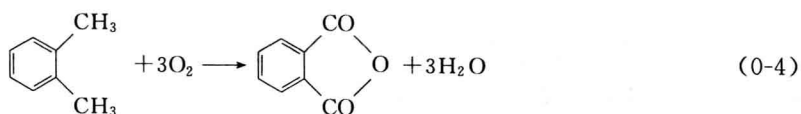
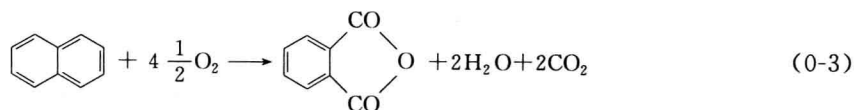
有机化工产品的生产装置具有流程长、设备大的特点。大型化能量利用合理，如国内年产 45 万吨的乙烯装置。

2. 原料技术路线多

同一产品可以由几种不同原料生产。如乙醛可以由乙炔水合法生产，也可以由乙烯氧化法生产。

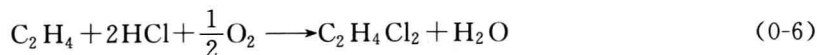


又如邻苯二甲酸酐可以由萘氧化生产，也可以由邻二甲苯氧化生产。

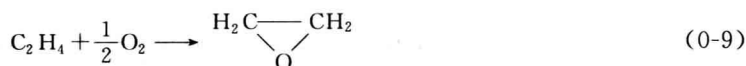
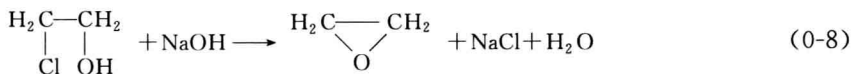


4 有机化工工艺

同一原料生产同一产品，可以有不同的生产路线，且由多步骤简化为直接合成。如乙烯氯化 and 氧氯化都可以生产二氯化乙烷。



又如乙烯次氯酸化、皂化生产环氧乙烷，可简化为直接环氧化。



同一原料可以制取不同产品。如由乙炔可以生产氯乙烯、乙酸乙烯等。



3. 综合利用率高

生产过程中对于各种原料、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。如石油裂解生成的裂解气，经分离后，可以得到乙烯、丙烯、甲烷、氢、丁二烯、苯、乙苯等多种基本有机化工产品。乙烯可以生产环氧乙烷、乙二醇、聚乙烯、苯乙烯。甲烷、氢可以生产甲醇、氨等；氨进而可以生产化肥。氨与丙烯可以合成丙烯腈；丙烯腈可以生产合成纤维。生产丙烯腈的副产物乙腈，可以作萃取剂，用于萃取蒸馏，分离丁二烯。丁二烯可以生产合成橡胶。苯乙烯可以生产合成树脂、塑料，也可以与丁二烯生产丁苯橡胶等。

4. 生产过程中广泛采用先进技术

生产过程中为了加快反应速率和提高反应的选择性，广泛采用高效催化剂；为了快速而准确地测定复杂物料的组成，广泛采用现代化分析方法；为了提高生产效率，降低成本，改进产品质量，采用了集散控制系统、智能仪表、自动化技术、高温高压和深冷技术。

5. 处理物料危险性大，安全技术要求高

有机化工生产过程中所用的原料和得到的产品、副产品绝大多数是易燃、易爆、有毒、有腐蚀性的。

一些气态原料和产品，特别是烃类气体，是燃烧和爆炸危险性很大的气体。这些气体与空气混合，能形成爆炸混合物。

可燃性气体或蒸气的浓度处于爆炸极限内时，遇到明火、电火花、撞击等外界因素，就会发生爆炸，造成重大事故。

随着压力和温度的增加，爆炸极限也将扩大。如甲烷在 4MPa 时，爆炸极限扩大为 5%~28%（常压时为 5.8%~14.9%）。

生产、储存、运输和使用有燃烧和爆炸危险的物质时，要测定该物质的浓度是否处于爆

炸极限内，遵守安全操作规程；确保安全生产。

四、有机化工的发展方向

目前，我国化工行业新产品、新技术不足仍然是制约我国化工行业发展的最大瓶颈，因此大力促进自主创新高科技产业化，为传统化工产业提供技术支持。“十五”期间以及今后化工高新前沿技术的发展重点是以下几个方面。

1. 化学合成技术

为使化学合成选择性好、产率高、反应速率快、反应条件温和，目前已发展了一系列新的合成方法与技术。

(1) 新合成方法 声化学合成、微波电解质热效应合成、电化学合成、等离子体化学合成、力化学固相合成、冲击波化学合成、手性合成、利用太阳能进行化学合成、超临界状态下化学合成、室温和低热温度下化学合成及光化学合成等。

(2) 新的催化技术 配位催化、相转移催化、超强酸超强碱催化、杂多酸催化、胶束催化、氟离子催化、钛化合物催化、纳米粒子催化、光催化、晶格氧选择氧化及非晶态合金加氢催化等。

(3) 一锅合成法 传统的有机合成是一步一步地进行反应，步骤多，产率低，选择性差，且操作繁杂。一锅合成法可将多步反应或多次操作置于一锅内合成，不再分离许多中间产物，因而具有高效、高选择性、条件温和等特点，是一种绿色化学合成技术。

(4) 生物化工合成法 包括发酵工程、酶工程、基因工程及细胞工程等。

2. 高新分离技术

采用高新分离技术可以使产品质量（纯度）提高，其质量提高体现在使用价值增加和经济效益提高；分离越彻底，向环境排放物越少，副产物处理更方便；高新分离技术使产品收率提高，也提高了经济效益；有些分离技术（如膜分离）是在无相变情况下实现的，具有节能、减污特性。高新分离技术有如下几种。

(1) 膜分离技术 液膜分离、渗透汽化膜分离、反渗透膜分离、电渗、超滤、微滤、纳滤、气体膜分离等。

(2) 超临界流体（SCF, supercritical fluid）技术 SCF 萃取、SCF 重结晶、SCF 干燥、SCF 色谱。

(3) 新蒸馏技术 分离与反应耦合——反应蒸馏、分离与分离耦合——吸附蒸馏、分子蒸馏、膜蒸馏等。

(4) 新结晶技术 熔融结晶、加压结晶等。

(5) 其他 变压吸附、深冷分离与低温蒸馏、毛细管电泳等。

3. 制备、加工及其他技术

纳米技术可生产超强纳米碳管纤维，其重量仅为钢的 1/6，而强度比钢大 100 倍。复合材料技术可制备出智能材料、超导材料、隐身材料和耐高温、高强度、高硬度、抗腐蚀的材料。其他先进技术还有高聚物改性技术、复配技术、计算机化工应用技术、超高温低温技术和高真空超高压技术等。

4. 新型环保与能源技术

燃料电池是 21 世纪首选的洁净、高效发电技术，将进入家庭、办公楼、交通和大型电站等领域；在纳米材料基础上发展起来的光催化技术和在超临界流体技术基础上发展的超临界水氧化将是未来环保技术的发展方向。此外，还有储能技术、热泵技术、热管技术、催化

6 有机化工工艺

燃烧技术、再生资源利用技术、洁净煤技术、热化学循环将水分解为 H_2 和 O_2 技术、固体废物回收技术等。

5. 多功能化工设备

一台新型化工设备可以实现不同功能，达到高选择、高转化率、节能和减少污染的目的。

6. 绿色化学技术

用物理和化学方法与技术去设计、研制对人类健康、社会安全、生态环境无害的化学品和生产工艺，实现“零排放”。充分利用资源，从源头上阻止化学污染，确保化工清洁生产。

五、有机化工工艺的性质、任务、特点和学习方法

1. 有机化工工艺的性质

本教材是根据劳动和社会保障部组织制定的《高级技工学校教学计划》中《有机化工工艺》课程基本要求编写而成。本课程为专业技能课，主要内容为有机化工原料及原料路线的选择方法，烃类裂解及裂解气的净化与分离，甲醇、甲醛、乙醛、乙酸、环氧乙烷、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，高聚物合成工艺过程原理和合成技术，生物化工的基本知识等。既对产品的性能和应用、工业生产方法、生产原理、工艺条件选择、工艺流程组织等进行简明阐述，又结合生产实际对化工生产中实用操作技术、安全技术、能量有效利用技术和“三废”治理技术进行了综合分析和介绍，还对部分产品的国内外生产技术发展前景进行了展望。为了便于学习，启发思考，每章内容均有学习目标、复习与思考题。

2. 有机化工工艺的主要任务

(1) 原料路线的选择 同一种化工产品可从不同的原料出发制出相同的产品来，例如乙烯可以从酒精脱水来制取，也可以从轻油裂解来制取。

(2) 生产方法的评比 原料路线确定以后还有不同的生产手段和装备问题，它们的技术经济指标、能源消耗、三废治理也会各不相同，必须进行综合评比。

(3) 探讨工艺参数对反应的影响，确定最佳操作条件 一种生产方法确定后，可根据其操作条件，如原料配比、反应温度、反应压力、反应时间、催化剂用量等对反应的影响，确定最佳的操作参数，达到最佳的操作条件。

(4) 制定合理的工艺流程 综合以上各方面的条件，根据技术、经济对比、能源消耗、三废治理情况，制定出合理的工艺流程。

3. 有机化工工艺的特点

以能力的培养为中心，培养学生应用所学知识分析问题、解决问题的综合能力，以及不断获取新知识能力和应用创新能力，培养善于应用理论知识解决实际问题的技能性人才。体现应用性、实用性、综合性和先进性原则。贴近社会，重视能力，强调应用实践、专业知识与工程实践能力并重，生产技术与企业现状相结合，学以致用。同时加大现代科学技术含量，使教学内容与现代科学技术发展并行。

4. 有机化工工艺的学习方法

根据有机化工生产技术特点，建议在学习中注意基础化学理论、化学工程原理和方法以及相关学科的知识和技术的应用，特别强调理论与实践的结合。教学方式除课堂教学以外，还应结合观看生产工艺教学片、专题讲座、教学讨论、现场参观、实习与实训、多媒体技术和化工仿真技术等多种方式，以提高教学效果。

第一章 基本有机化学工业的原料

学习目标

- 掌握 基本有机化学工业原料的化学加工及其产品。
- 了解 加工的工艺条件，工艺原理，工艺流程和产品用途，有机化工主要产品。

基本有机化学工业的原料主要是自然界中的煤、石油、天然气和生物质资源等。此外还有一些无机化工产品作为原料或辅助材料，如硫酸、烧碱、氯气、氨、氧、氮、氢气等。

运用不同的方法将这些自然资源进行化学加工，可以得到各种低级烷烃、烯烃、炔烃等不饱和烃和苯、甲苯、二甲苯等芳香烃以及合成气。从这些有机原料出发可以生产许多重要的有机化工产品。

由于我国的煤、石油、天然气等自然资源的蕴藏量相对丰富，开采量也大，为有机化学工业的发展提供了丰富的原料资源，因此，把它们称为基本有机化学工业的三大原料资源。另外，一些农、林、副产品和农业废弃物等生物质资源以及含有大量生物质的城市垃圾的开发利用，对生产基本有机化学工业原料和产品也具有重要意义。

在 20 世纪初期，基本有机化学工业的主要原料是煤，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，后来发展了由煤为原料的乙炔工业，用乙炔来生产乙醛、乙酸等化工原料及合成材料的单体。在 20 世纪 30 年代，石油逐渐开始成为生产基本有机化工产品的主要原料。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。以它们为原料制取的基本有机化工产品，比以煤（包括乙炔）为原料制取的基本有机化工产品品种要多得多。所以 50 年代以后，世界各国竞相发展以石油为原料的基本有机化学工业，一些重大的石油化工科学技术相继研究成功，从而迎来了新兴的“石油化学工业”时代，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。也使得有机化工产品无论在产品的品种还是生产规模方面都得到了前所未有的发展。

20 世纪 70 年代以后，由于受能源危机的影响，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以上碳原子的基本有机化工产品的技术。这些一碳化合物可由天然气和煤来制取。故随着一碳化学技术的发展和石油供应的日趋紧张，使得煤在有机化学工业中的地位重新得到重视。

第一节 煤及其化工利用

煤是由碳、氢、氧以及氮和硫等的化合物所组成的固体可燃性矿物，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、含硫基团的高分子化合物。因此由煤加工产品可得到很多从石油加工产品难以得到的基本有机化工原料和产品，如萘、蒽、菲、酚类、喹啉、吡啶、咪唑等。而煤又是自然界蕴藏量很丰富的资源，与石油相比要丰富得多。我国的煤炭资源极为丰富，但过去煤主要是作为燃料使用，化工利用较少，是很不经济的。因此开展煤的化工利用，为基本有机化学工业提供更多的原料和产品，在能源越来越紧张的今天，具有重要的意义。

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，无机物主要是水分和矿物质；有机物主要是由碳、氢、氧和少量氮、硫等元素组成。各种煤所含碳、氢、氧元素组成见表 1-1。

表 1-1 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

煤的化工加工方法很多，主要有焦化、气化、液化和生产电石等，下面介绍基本有机化学工业中有关煤的几种化学加工方法。

一、煤的干馏

将煤装入密闭的炼焦炉内，隔绝空气加热，随着温度的升高，煤中有机物逐渐开始分解，其中挥发性物质呈气态逸出，残留下不挥发性产物就是焦炭或半焦。这种加工方法叫做煤的干馏。

1. 工艺条件

按照加热的终点温度不同，将煤的干馏分为三种：1173~1373K 为高温干馏；973~1173K 为中温干馏；773~973K 为低温干馏。煤的高温干馏（简称焦化），是将粉煤制成球状在炼焦炉内隔绝空气加热到 1273K 左右。煤发生焦化分解，生成气体产物和固体产物焦。

2. 产品

煤焦化分解生成的气体产物经洗涤、冷却等处理后分别得到煤焦油、氨、粗苯和焦炉煤气等。各产物的收率（对煤的质量）分别为：焦 70%~78%，煤焦油 3%~4.5%，氨 0.25%~0.35%，粗苯 0.8%~1.4%，焦炉煤气 15%~19%。固体产物经冷水熄焦得到焦炭，可供炼铁和生产电石。对生产基本有机原料最有用途的是煤焦油、粗苯和焦炉煤气。

煤焦油的组成相当复杂，已验证的约有 500 多种。将煤焦油进行精馏，可分成若干馏分，见表 1-2。

煤焦油中含有多种从石油加工中不能得到的有价值成分，但分离困难，因此至今未能充分利用。

粗苯是由多种芳香族化合物组成的混合物，主要含有苯、甲苯、二甲苯、三甲苯和少量不饱和烃类及硫化物、酚类和吡啶等。粗苯中各组分的平均含量见表 1-3。将粗苯进行分离精制，可得到苯、甲苯、二甲苯等基本有机化学工业的原料。