

石油化工工人技术培训教材

基本有机合成工艺

(中 级 本)

吴仁韬 梅安仁 冯蕴颢 编



中国石化出版社

石油化工工人技术培训教材

基本有机合成工艺

(中级本)

吴仁韬 梅安仁 冯蕴颀 编

中国石化出版社

(京) 新登字048号

内 容 简 介

本书是为从事石油化工生产工人编写的培训教材。全书共九章,比较系统全面地介绍了合成甲醇、乙烯系产品、丙烯系产品、碳四、碳五及其它产品。此外,还详细介绍了石油化工生产中的各类催化反应,以及反应过程物料和热量衡算等方面的基本知识,并讨论了基本有机合成生产中的污染及其防治问题。每章后面附有适量思考题,便于读者复习加深理解。

本书可供石化系统的中级工使用,其中部分内容也可选作高级工培训班、技工学校、职高有机化工班的教材或参考书。本书也可供管理干部、工程技术人员参考。

石油化工工人技术培训教材

基本有机合成工艺

(中级本)

吴仁韬 梅安仁 冯蕴顺 编

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 16印张 359千字 印1—5000

1993年4月北京第1版 1993年4月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-255-6/TQ·136 定价: 9.90元

前 言

本书是中国石油化工总公司为从事石油化工生产工人编写的系统培训教材之一。全书共分八章，以石油裂解气产品为纲，分别介绍了原料来源、各类催化反应基本知识、合成甲醇、乙烯系产品、丙烯系产品、碳四、碳五及其它产品、基本有机合成工业中的污染及其防治以及反应过程的物料及热量衡算等，基本上包容了总公司所属各石油化工企业主要有机产品及其生产工艺。

本书以已经掌握初等化学知识，并具备数年实际生产经验的中级化学操作工人作为对象。其内容理论与实际并重，结合产品及生产工艺比较有深度地涉及了一些基本理论的分析。在介绍产品工艺时，以较多的篇幅分析与讨论了各工艺参数的影响、工艺条件的确定以及有关设备的选型，并注意了产品生产方法和工艺流程的先进性。在内容的编排方面采用了原料、产品体系。

本书由中国石油化工总公司人事部培训处组织编写并组织审稿。编写人员有吴仁韬（第三、四、六、七、八章），梅安仁（第五章），冯蕴颀（绪论、第一、二章）。参加审稿的人员有兰化技校姚贵汉、辽阳化专田春云、天津石油化工公司化工厂史桂林、上海石油化工总厂华湘琴。

在本书编写过程中，曾广泛吸取了一些同志的意见，同时得到了编者所在单位高桥石油化工公司化工厂、高桥石油化工公司职工大学等大力支持，在此一并表示深切的感谢。

由于编者经验学识均有所不足，虽经几易其稿，但在教材内容的取舍及叙述上恐仍有不当或错误之处，尚希读者给予指正。

编者

绪 论

一、基本有机合成工业及其发展概况

基本有机合成工业是石油化工工业的重要组成部分，是生产其它有机化工产品的基本原料工业。其任务是利用自然界中大量存在的石油、煤、天然气等原料，通过各种化学加工过程，制成一系列主要的基本有机原料和产品，如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙炔、醇、醛、酮、羧酸及其衍生物、环氧化合物和含氮化合物等。这些产品主要作为合成塑料、合成纤维及合成橡胶的单体，以及合成洗涤剂、医药、香料等有机化学工业的原料或中间体。由此可见，基本有机合成工业是重要的基础化学工业。它为其它化学工业的发展提供了重要的物质基础，是国民经济的重要支柱之一。

在上世纪末和本世纪初基本有机合成工业逐渐发展成为一个独立的工业部门。1895年建成了焦炭或无烟煤与生石灰在电炉中熔融制造电石的第一个工厂。1910年以后开始用电石发生的乙炔作为初始原料来生产基本有机原料，如乙醛、丁二烯、丙酮、醋酸、醋酸乙烯、氯乙烯等产品，使基本有机合成工业成为一个巨大的新兴工业。由于这一时期的化学工业大都以煤作为原料，因此称为煤化学工业。从1920年起，美国开始采用石油、天然气为原料制取基本有机合成化工产品。由于石油、天然气资源丰富，制取烯烃、芳烃的方法远比电石法简单，且成本较低，因而到五十年代初，以石

油为原料的基本有机合成工业已经引起了世界各国的普遍注意。到六十年代末，国外已有 80% 以上基本有机合成化工产品是由石油和天然气为原料生产的，而塑料、合成橡胶、合成纤维等合成材料则几乎百分之百依赖于石油为原料的基本有机合成工业的生产。目前每年大约有一亿多吨石油用作化工原料，占全世界石油总产量的 5% 左右，尚在不断 增加。

五十年代和六十年代，一些重大基本有机合成工艺技术不断得到突破，推动了现代的基本有机合成工业的高速度发展。与此同时，由于基本有机合成工业原料由煤发展为石油，所以生产技术路线发生了重大的改革。

通常，我们以乙烯产量表示基本有机合成工业的发展规模。世界乙烯生产能力 1980~1985 年间平均年增长率为 7%，1990 年生产能力为 6370 万吨。我国拥有石油、天然气资源，为发展基本有机合成工业提供了优越条件。我国目前乙烯生产能力已超过 200 万吨，乙烯生产能力不同的装置已遍布全国。

二、基本有机合成工业在国民经济中的作用

基本有机合成工业产品种类多、数量大、用途广，主要是为合成树脂、塑料、合成橡胶、合成纤维、成膜物质等工业生产提供原料。这些合成材料作为天然材料的代用品，供给国民经济各部门，而且在某些性能方面比天然材料更为优越。

例如，一些塑料具有耐磨、耐腐蚀和自润滑等优越的机械性能，而且转动没有噪音，所以可以代替钢材、有色金属和木材，在机械、电器、汽车及建筑等工业部门中应用。合成纤维具有耐磨、耐酸、耐碱、轻质保暖、不易结、经洗

耐穿等特殊性能，为天然纤维所不及，因此在人们日常生活中得到广泛应用。合成橡胶是一种重要的战略物资，其耐油、耐磨、耐高温、耐低温、气密性等都优于天然橡胶。

基本有机合成工业对支援农业也起着重大的作用。它不仅为农业现代化提供合成材料（橡胶、塑料制品），还为农作物提供化肥、杀虫剂、除莠剂和植物生长激素，而且还可代替农业为国民经济各部门提供原料。例如，生产一万吨合成纤维相当于生产0.7亿公尺棉布，相当于二十五万亩棉田生产的棉花所加工的棉织品数量。

基本有机合成工业还为加强国防促进尖端技术的发展提供产品，如特种溶剂、高能燃料以及特殊性能合成材料的单体等。

总之，基本有机合成工业已经和农业、轻工业、重工业、国防工业以及人民生活等许多方面建立了十分密切的关系，并在国民经济中发挥着十分重要的作用，越来越受到人们的重视。

目 录

绪论	I
一、基本有机合成工业及其发展概况	I
二、基本有机合成工业在国民经济中的作用	II
第一章 原料	1
第一节 石油	1
一、原料种类	2
二、烃类裂解	4
三、裂解气分离简介	17
第二节 煤、天然气及农林副产品	29
一、煤的化工利用	29
二、天然气的化工利用	31
三、农林副产品的化工利用	32
复习思考题	33
第二章 各类催化反应基本知识	34
第一节 概论	34
第二节 催化反应过程和催化作用	38
一、气固相催化反应过程	38
二、固体催化剂的催化作用	40
第三节 固体催化剂的组成和制备	49
一、固体催化剂的组成	49
二、固体催化剂的制备	54
三、固体催化剂的评价	58
第四节 催化加氢和催化脱氢	61
一、反应热效应与化学平衡	62

二、加氢催化剂	64
三、脱氢催化剂	67
第五节 催化氧化	69
一、催化氧化反应类型和特征	70
二、自动氧化反应机理	72
第六节 芳烃转化反应	75
一、芳烃转化反应机理	76
二、芳烃转化反应催化剂	78
第七节 催化水合	79
复习思考题	81
第三章 一氧化碳加氢合成甲醇	83
第一节 概述	83
第二节 反应原理和反应条件	84
一、主反应和副反应	84
二、反应热效应	85
三、反应平衡常数	86
四、反应条件	87
第三节 甲醇	90
一、工业生产方法	90
二、主要设备结构	92
复习思考题	94
第四章 乙烯系产品	96
第一节 乙苯、苯乙烯	97
一、乙苯	97
二、苯乙烯	119
第二节 环氧乙烷和乙二醇	149
一、环氧乙烷	149
二、乙二醇	176
第三节 乙醛、醋酸和醋酸乙烯	196

一、乙醛	196
二、醋酸	209
三、醋酸乙烯	233
复习思考题	242
第五章 丙烯系产品	245
第一节 苯酚、丙酮	245
一、苯酚和丙酮的性质及其用途	245
二、丙烯与苯合成异丙苯	249
三、异丙苯的过氧化和氧化液的提浓	256
四、过氧化氢异丙苯制苯酚、丙酮	264
五、产品精制	270
六、废气、废水、废渣处理	273
七、反应器	276
第二节 环氧丙烷和丙二醇	280
一、环氧丙烷	280
二、反应器	289
三、丙二醇	292
第三节 丙烯腈	295
一、丙烯腈的性质和用途	295
二、氨氧化法制丙烯腈	297
三、沸腾床反应器结构	313
四、副产物回收利用和“三废”处理	319
第四节 丙烯酸及其酯	324
一、丙烯酸	324
二、丙烯酸酯	330
第五节 丁、辛醇	342
一、概述	342
二、羰基合成的化学过程和催化剂	347
三、反应机理和反应动力学	354
四、工艺条件和影响因素	356

五、工艺流程	358
复习思考题	361
第六章 碳四、碳五及其它产品	365
第一节 丁二烯、异丁烯	368
一、丁二烯	368
二、异丁烯	384
第二节 异戊二烯、1,3-环戊二烯	389
一、异戊二烯	389
二、1,3-环戊二烯	393
第三节 其它产品	395
一、二甲基亚砩	395
二、对苯二甲酸	401
三、对苯二甲酸二甲酯	410
四、己内酰胺	414
复习思考题	420
第七章 基本有机合成工业中的污染及其防治	422
第一节 污染物的形成及其来源	422
第二节 污染参数和污染防治	427
一、污染参数	427
二、污染防沉	428
第三节 “三废”的一般处理方法和排放标准	431
一、废水处理	432
二、废气处理	442
三、固体废弃物(废渣)处理	443
四、工业“三废”排放标准	443
复习思考题	445
第八章 反应过程物料和热量衡算	448
第一节 物料衡算	448
一、物料衡算的基本方法	448
二、物料衡算实例	552

第二节 热量衡算	480
一、热量衡算基本步骤	480
二、热量衡算实例	481
复习思考题	496
参考文献	500

第一章 原 料

第一节 石 油

石油是一种有气味的粘稠状液体。其色泽一般是从棕黄色到黑褐色，色泽的深浅与密度（约0.75~1）以及组成有关。石油组成较复杂，它不是一种单纯的化学物质，各地区所产的组成都不相同，但其中主要成分则为烷烃、环烷烃和芳香烃。此外，它还含有少量氧、氮、硫的化合物。各种主要元素的平均含量是C为83~87%，H为11~14%，O、S、N为1%。

以石油作为基本有机合成工业原料，主要有天然气、炼厂气、液体石油馏分等。石油原料经过裂解、分离等过程，可以得到乙烯、丙烯、丁二烯、芳香烃等重要基本有机合成原料。从石油获取基本有机合成原料主要途径如图1-1所示。

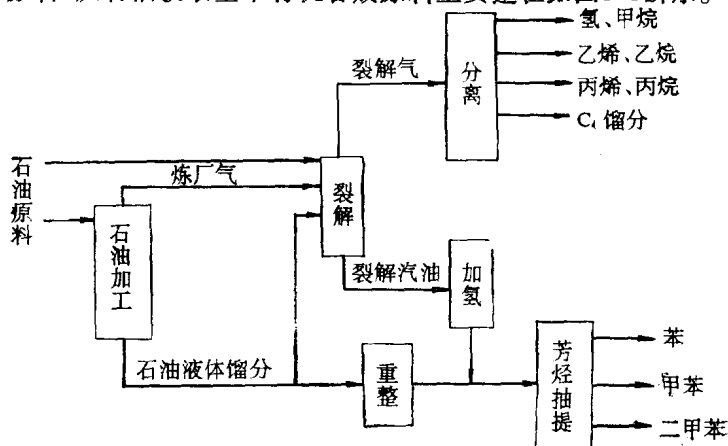


图 1-1 从石油获取基本有机合成原料的主要途径示意图

一、原料种类

(一) 天然气

天然气几乎不含有烯烃和炔烃，是烷烃的重要来源，如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和少量碳五以上的烃类。此外，天然气中还含有硫化氢、硫醇、二氧化碳和氢气等。天然气可用于生产各种基本有机合成工业的原料。天然气分为干气和湿气两种，其组成如表1-1所示。

表 1-1 天然气(干气和湿气)组成(体积%)

组 分	干 气	湿 气	组 分	干 气	湿 气
甲 烷	83.7	10.7	丁 烷		19.7
乙 烷	0.6	17.8	戊 烷		8.4
丙 烷	0.2	35.7	二氧化碳	11.5	7.5

(二) 炼厂气

炼厂气是石油加工过程（如常减压蒸馏、热裂化、催化裂化、催化重整、焦化等）中副产气体的总称。炼厂气主要含有四个碳以下的烯烃、烷烃和氢气，其组成随炼油厂的产品和工艺的不同而变化。炼厂气是裂解制取低级烯烃的重要原料之一。炼油厂各种装置气体组成如表1-2所示。

各种炼厂气中比较容易加压液化的组分称为液化气，主要是C₃、C₄以上的烃类。液化气经分离可得戊烷-戊烯馏分、丁烷-丁烯馏分和丙烷-丙烯馏分。炼厂气分出液化气后主要含有甲烷、乙烷和少量乙烯、丙烯等，称为炼厂干气。

炼厂气中的饱和烃经过加工处理后，可作为基本有机合成工业的重要原料。250万吨处理量的炼厂，副产的炼厂气能满足年产乙烯1万吨的裂解炉的需要。

表 1-2 炼油厂各种装置气体组成(体积%)

气 体 组 成	热 裂 化		催 化	稳 定 塔			气 体		焦化气体 (延迟焦化)
	高 压 裂 化 (液相裂化)	低 压 裂 化 (气相裂化)		来自高压 裂化汽油	来自低压 裂化汽油	来自催化 裂化汽油	来自直馏 汽 油		
氢	3~4	7~9	5~7		} 0.5		1	5~7	
甲烷	35~50	28~30	10~18	10		8	11~46	18~20	
乙烷	17~20	12~14	3~9	15	8.2	6	3~17	15~20	
丙烷	10~15	3~4	14~20	26	10.4	14	9~28	12~18	
丁烷	5~10	1~3	21~46	17	2.6	36	14~34	8~12	
饱和烃总量	80~84	45~55	71~81	68	21.7	64	35~85	65~72	
乙 烯	2~3	20~24	3~5	2	9.2	2		5~7	
丙 烯	6~8	14~18	6~16	16	40.3	17		10~14	
丁 烯	4~7	6~10	5~10	12	28.4	15		11~15	
不饱和烃总量	12~18	40~52	14~31	30	77.9	34		26~36	
五个碳以上的烃	4	3	5~12	2	0.3	2	14~30		
按原料计算的气体 产率, %	4~10	20~25	10~17					5~8	

(三) 液体石油馏分

根据不同的组成及沸点范围，液态油馏分可分为轻质油和重质油两类。一般来说，轻质油所含低分子烃类较多，沸点较低，主要有拔头油、抽余油、直馏汽油、石脑油、煤油、柴油等；重质油含大分子烃类较多，沸点较高，包括重油、渣油。用作化工原料的液体石油馏分主要有三类。

1. 直馏汽油 原油直接蒸馏得到的汽油称直馏汽油。沸点在 $40\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间的汽油馏分称为石脑油。一些不产石油和天然气的国家，主要以进口石脑油为原料，生产基本有机化工产品。

2. 重整油 炼油工业中常采用含直链烷烃和环烷烃的汽油（选用 $60\sim 140^{\circ}\text{C}$ 馏程范围的直馏汽油），经催化反应使直链烷烃和环烷烃的分子重新调整变成芳香烃，以提高汽油的质量，经过重新调整后的产品称重整油。重整油中含有大量的芳烃，是重要的化工原料，是芳烃最重要的来源。抽提芳香烃后的抽余油可掺入商品汽油，也可作为石油化工厂的裂解原料。

3. 重油、渣油和原油 近年来已有直接采用重油、渣油等为原料生产化工产品的工艺。

二、烃类裂解

烃类裂解就是利用烃类在高温下不稳定、易分解的特性，发生碳链断裂、脱氢、异构化、脱氢环化和芳构化等反应，生成分子量较小的烯烃、烷烃、芳烃的过程。烃类裂解是获取基本有机合成原料的主要手段。

(一) 烃类裂解过程的化学反应及其特点

烃类在高温下的裂解反应是很复杂的，发生反应的不仅仅局限于原料，而且生成物还会继续反应，同一物质也会发