

化学工业知识丛书

基本有机原料

胡 媚 鄭仁鑒 紀綴容
賀英侃 雷行之 編著

中国工业出版社

根据化学工业部高扬部长的指示，为了适应化学工业的迅速发展，给从事化学工业的各级领导干部和一般工作人员提供必要的化学工业生产技术知识，特组织有关单位（或个人）编写了这套“化学工业知识丛书”。

本书是这套丛书的一本。书中叙述各种基本有机原料（它们用于生产合成树脂和塑料、合成纤维、合成橡胶、涂料、有机农药、合成药物、合成染料、表面活性剂、有机助剂和其它有机化工产品）的工业生产知识。

书中对有机化合物的基本知识，基本有机原料工业与其它有机化学工业部门的关系，从石油、天然气、煤、森林副产品等获取基本有机原料的主要途径，发展基本有机原料工业的条件等问题，作了概括的介绍。本书着重叙述了最基本的有机原料——乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯的生产方法、基本原理、工艺条件、技术经济资料等；还简要介绍了二十多种有代表性的主要有机原料的生产工艺。书中对某些生产路线和生产方法的优缺点进行了一般性的评述。

本书由胡瑛、邹仁鳌、纪叙容、贺英侃、雷行之等同志编写。

本书主要供从事化学工业的一般工作人员和领导干部阅读，也可供化工厂工人及化工专科学校师生参考。

化学工业知识丛书

· 基本有机原料

胡 瑛 邹仁鳌 纪叙容 编著
贺英侃 雷行之

*

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平里七区八号楼）

中国工业出版社出版（北京东城区东单牌楼胡同10号）

北京市书刊出版业营业登记证字第1110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787×1092^{1/32}·印张 12^{1/8}· 拼页 1 · 字数235,000

1965年2月北京第一版·1965年2月北京第一次印刷

印数0001—6,170·定价(科四)1.30元

*

统一书号：15165·3864(化工-370)

序

目前化学工业部門有些工作人員和领导干部由于缺乏必要的化工生产技术知識，而感到工作困难。“化学工业知識丛书”就是为帮助这些同志取得化工专业基本知識而編写的。

化学工业部图书編輯室着手編輯这部丛书已經有一年多的時間了。編輯室的同志們在拟制編輯方案、邀請专家编写和联系出版方面，做了不少的工作。中国工业出版社在印制出版工作中給了很大的支持。丛书作者在工作余暇，为搜集参考資料和执笔写作，付出了辛勤的劳动。这样，才使丛书有可能按計劃陸續出版。在这里，我謹以编写本丛书的倡议人和本丛书最早讀者的身份向各位作者和参与編輯出版工作的同志們表示热誠的感謝。

我学习化工生产技术常識，“如渴思飲”，但是过去沒有找到适当的书籍，化学工业部門許多同志当与我有同感。本丛书內容的繁簡和深浅对有些同志也許算是适当的；但是有些同志可能还看不懂。我希望目前还看不懂这部丛书的同志，先下功夫，从化学常識学起，并且参加生产实践，爭取短期内在別人的帮助下能看懂其中的两三冊。对参加化工生产較久，又注意学习的同志來說，讀讀本丛书的“化

N

学工业概論”和与自己业务相近的几个专冊，无疑也会增加一些知識。因此，我希望化学工业部門沒有化工技术知識或者知識还不丰富的同志們，把本丛书中的两三冊或者三五冊当做必讀的书籍。

本丛书編审工作稍嫌仓促，內容不妥之处，在所难免，切望丛书讀者和有机会翻閱本丛书的专家同志們批評指正。

高 楊 一九六四年二月廿一日

編著者的話

基本有机原料品种多，生产路綫、生产方法也多，如何在一本篇幅不大的基本知識书中扼要介紹基本有机原料工业的概貌和生产技术知識，的确不是一件輕而易举的事情，我們这次还是嘗試。书中着重叙述最基本的有机原料——乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯的生产，并簡要介紹二十种左右具有代表性的重要有机原料的生产，在每一品种的生产中，也仅侧重于一、二种主要生产方法。由于編者水平所限，在取材、分类、章节安排、繁簡深浅上，以及內容、文字等方面，可能有不够妥当之处，我們迫切希望讀者予以批評和指教。

下面將本书编写中的若干問題，作一些說明。

在本书中对各种生产路綫、生产方法的評述只是一般性的。何种原料优越、何法合理，往往因具体情况不同而大有差异，各自有其适合的場合，所以本书的材料只能作为选择生产路綫和生产方法的参考。

由于本书不是論述生产操作方面的专书，故对工艺过程、操作条件、生产装置等，未做細节性的叙述，生产流程也做了許多簡化。这样有便于知識書的讀者看到最主要的内容，不致于因过多的繁杂叙述而影响了对主要問題的了解。当然，倘要获得詳細的技术数据和資料，还須參閱有关的专业书刊。

本书将有机化学工业产品分为四大类。第一类是最基本的有机原料，如乙烯等；第二类是重要有机原料，如乙醇等；第三类是有机助剂，如增塑剂等；第四类是有机化工产品，如塑料等。我們在編寫過程中，还遇到关于“原料”和“产品”的称謂問題，需要在此一提。所謂原料和产品是相对的概念。例如，“基本有机原料”是对于生产第三、四类产品的工业來說的；而对于基本有机原料工业本身來說却是“产品”。一个化合物也是如此，根据它在生产中所处的地位不同，而有不同的称謂。例如，乙醇是基本有机原料工业的“产品”，但它又是列別捷夫法丁二烯的“原料”，等等。所以为了在本书各章的叙述中不致混淆起見，在此明确两点：(1) 从大的方面來說，即是从整个有机化学工业來說，提到“基本有机原料”是指第三、四类产品的“原料”，同时又是指第一、二类的“产品”而言。至于基本有机原料工业自己所用的原料，如石油气、合成气、电石等，称为“起始原料”；而如煤、石油、天然气等則称为“原料資源”。(2) 从小的方面來說，即是在叙述一个品种的具体生产过程时，可将該生产中的加工对象称为“原料”(不論它是原料資源、起始原料、最基本的有机原料还是重要有机原料)，加工所得产物称为“产品”(不論它是起始原料、最基本的有机原料还是重要有机原料)。这样的提法和上述的分类是否恰当，恳請讀者指正。

胡瑛 鄭仁鋆 等 1964年10月

目 录

序

編著者的話

第一章	关于基本有机原料的基本知識	1
第一节	无机化学工业与有机化学工业	1
第二节	有机物有哪些	1
一、烃类	3	
二、含氧有机物	18	
三、卤代烃	23	
四、含氮有机物	23	
第三节	有机化学工业产品的类别	25
第二章	基本有机原料工业的原料資源	38
第一节	煤經過化学加工能获得大量有机原料	39
一、一箭三鵰的煤炼焦	40	
二、煤的气化	50	
三、电石	52	
第二节	石油已成为現代有机合成工业的主要原料 資源	54
一、从石油获得的三大起始原料	56	
二、从石油类起始原料制有机原料的两大手段	72	
第三节	天然气的化工利用	81
一、天然气的組成和种类	81	
二、天然气的利用方式	83	
三、由天然气制取的重要化工原料	83	

第四节 农林副产品的利用	87
一、从含糖(或含淀粉)的物质生产基本有机原料.....	88
二、从含纤维素物质生产基本有机原料.....	90
第五节 基本有机原料工业原料来源的主要方向.....	93
一、选择原料时考虑的因素.....	94
二、各种原料资源的特点.....	95
第三章 最基本的有机原料的生产	99
第一节 乙 烯 的 生 产	99
一、乙 烯 的 性 质 及 用 途	99
二、乙 烯 的 生 产 方 法	101
三、乙 烯 的 分 离 方 法	119
第二节 丙 烯 的 生 产	128
一、丙 烯 的 性 质 及 用 途	128
二、丙 烯 的 生 产 方 法	130
第三节 乙 炔 的 生 产	134
一、乙 炔 的 性 质 和 用 途	135
二、乙 炔 的 工 业 制 法	137
第四节 芳 香 烃 的 生 产	160
一、芳 香 烃 的 性 质 和 用 途	160
二、芳 香 烃 的 来 源	164
三、生 产 芳 香 烃 的 方 法	166
第四章 重要有机原料的生产简介	193
第一节 丁 二 烯 的 生 产	193
一、丁 二 烯 的 性 质 和 用 途	193
二、丁 二 烯 的 生 产 方 法	194
第二节 异 戊 二 烯 的 生 产	211
第三节 乙 苯 和 异 丙 苯 的 生 产	214
一、乙 苯 的 工 业 生 产 方 法	214
二、异 丙 苯 的 工 业 生 产 方 法	219
第四节 苯 乙 烯 的 生 产	219

第五节 甲醇的生产	224
一、甲醇的性质和用途.....	224
二、甲醇的生产方法.....	225
三、天然气制甲醇的研究.....	227
第六节 乙醇的生产	228
一、乙醇的用途.....	229
二、乙醇的生产方法.....	229
第七节 异丙醇、丁醇、辛醇.....	237
一、异丙醇的生产方法.....	237
二、丁醇的生产方法.....	238
三、辛醇的生产方法.....	240
第八节 环氧乙烷和乙二醇	243
一、环氧乙烷的性质和用途.....	243
二、环氧乙烷的生产方法.....	244
三、乙二醇的性质和用途.....	248
四、乙二醇的生产方法.....	249
第九节 环氧丙烷和丙二醇	251
第十节 甘油	252
一、甘油的性质及用途.....	252
二、由动植物油制取甘油.....	253
三、合成甘油的生产方法.....	253
第十一节 苯酚（石炭酸）	257
一、苯酚的性质及用途.....	258
二、合成苯酚的生产方法.....	259
第十二节 甲醛	264
一、甲醛的性质和用途.....	264
二、甲醛的工业制法.....	265
第十三节 乙醛	267
一、乙醛的性质和用途.....	268
二、乙醛的生产方法.....	268

第十四节 丙酮	272
一、丙酮的性质和用途	272
二、丙酮的生产方法	273
三、各种生产方法的评价	274
第十五节 醋酸和醋酐	276
一、醋酸的性质和用途	276
二、醋酸的生产方法	277
三、醋酐的性质和用途	280
四、醋酐的工业生产方法	280
第十六节 邻苯二甲酸酐和顺丁烯二酸酐	282
一、性质和用途	282
二、邻苯二甲酸酐的生产方法	283
三、顺丁烯二酸酐的生产方法	285
第十七节 氯代烷烃	285
一、一氯甲烷的性质及用途	286
二、二氯甲烷的性质及用途	286
三、一氯甲烷与二氯甲烷的制造	287
四、三氯甲烷的性质及用途	288
五、四氯化碳的性质及用途	288
六、三氯甲烷、四氯化碳的制造	288
七、氯乙烷的性质、用途及制法	289
第十八节 氯乙烯	290
第十九节 丙烯腈	291
一、丙烯腈的性质及用途	291
二、丙烯腈的生产方法	292
第五章 发展基本有机原料工业的条件	295
第一节 基本有机原料工业的特点	295
一、路线多	295
二、由多步骤向单步骤转变	296
三、资源的综合利用	296

第二节 基本有机原料工业的重要技术因素	298
一、材料	298
二、机器设备和控制仪表	303
三、催化剂	307
附录 I 主要基本有机原料的物化常数表	310
附录 II 几个资本主义国家的基本有机原料的产量表	326
附录 III 主要基本有机原料生产方法一览表	332

第一章　关于基本有机 原料的基本知識

第一节　无机化学工业与有机化学工业

化学工业可以概括划分为两大类——无机化学工业和有机化学工业。如果要用一个简单的办法来区别这两大类化学工业，那就是：有机化学工业的产品是有机化合物（简称有机物），它们都含有碳原子，碳元素是一切有机物质的必要成份；而无机化学工业的产品是无机化合物（简称无机物），除了少数几种例如碳酸鈉（純碱）、碳酸氢鈉（小苏打）、碳酸氢銨和一氧化碳、二氧化碳等含有碳原子以外，一般都不含有碳原子，例如氨分子中，只有氮和氢，硫酸分子中只有氢、硫和氧等，它们都不含碳原子。

但是，为什么要根据这样的标志来划分化学工业呢？有机物大体有哪些呢？我們最好先来大致了解一下有机化合物的基本知識。

第二节　有机物有哪些

最早，有机物是指来自动植物有机体的物质，例如，脂肪、尿素、糖等。后来化学家們用矿物质中的一些成分合成了这些物质。自此以后，有机物不再是以其来源来划分了，而是以其組成中特有的元素——碳素为它們的特征。

所以，有机物就是碳的化合物。現在已知的碳的化合物在一百万种以上，而其它不含碳的化合物总共不过五万种左右。这两类化合物的一般性质和反应特性有很明显的差别，因此就有必要把有机物单独作为一类化合物来研究，这就說明了为什么把化合物分为有机物和无机物两大类和从而把化学工业分为有机化学工业和无机化学工业两大类的原因。

我們进一步問：为什么碳化合物的数目特別多呢？首先是由于碳原子可以互相連接，一个分子中含有碳原子的数目几乎沒有什么限制，例如，甲烷（讀音：完）分子中只含一个碳原子，而有机高分子物中的碳原子的数目可达二十万个以上。另外，由于碳与其它元素連接的方式不同和次序不同，就更增加了碳化合物的多样性。

虽然有机物的数目如此之多，但是我們可以把它們按照化学組成和結構的不同来分成若干类。这样，我們研究起来就不困难了。

从化学組成来看，有机物除了含有碳元素以外，絕大多数都含有氢元素，有的还含有氧元素、卤素（包括氟、氯、溴、碘）、氮元素、硫元素等①。在作为基本有机原料的有机物分子中，主要含有碳、氢、氧、氮、氯几种元素，它們分別用下列符号来代表：



① 有些有机物还含有其它元素：磷、硅、硼、鋁、鎂、錫、鉛、砷、汞、錫等。这些有机物称之为“元素有机化合物”，简称“元素有机物”。

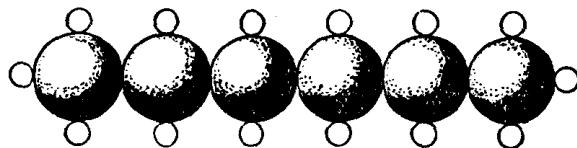
我們可以把这些有机物根据所含元素的不同而分为：烴、含氧有机物、卤代烃、含氮有机物几大类，每一大类中由于结构的不同又可分为許多族、系或类。

下面我們就分別来介紹一下各类有机物。

一、烴类

凡是只含碳和氢两种元素的有机物叫做碳氢化合物。为了簡便起見，取碳字中的“火”，氢字中的“氵”，拼成“烴”字（烴讀音为“听”，是碳氢相切而得）。所以碳氢化合物简称为烴，烴又可分为脂肪烴、脂环烴和芳香烴。

1. 脂肪烴 凡是分子中碳原子連接成一条鏈子一样，一个接一个地連接下去，头尾不閉合成环（見图 1—1）的烴称为“鏈烴”或“无环烴”^①。脂肪是鏈烴的衍生物^②，所以又把鏈烴称为“脂肪烴”。



●表示碳原子 ○表示氢原子

图 1—1 鏈烴的示意图

根据脂肪烴分子中碳和氢的比例不同，这样又可分为烷烃、烯烃（烯讀音：希）和炔烃（炔讀音：缺）。

① 鏈烴有时也可能带有側鏈。不帶側鏈的，又称为直鏈烴。

② 衍生物——甲物分子中的氢原子被其它原子或原子团取代而生成乙物时，乙物即为甲物的衍生物。

烷烃 有机物中的碳一般是四价的，打个比喻，也就是說好象碳原子有四只手一样，可以与几个其它原子握手而互相拉着。

当四只手都拉满了其它原子①，就再也没有空闲着的手了，这意味着碳原子已經与其它原子连接得完全了。在“完”字上加一“火”旁得“烷”字，就称为“烷烃”（见图1—2）。因为一个碳原子最大限度与四个其它原子连接，已经达到饱和了，所以烷烃又称为“饱和烃”。因为石蜡是饱和的烃，所以又称为“石蜡烃”。

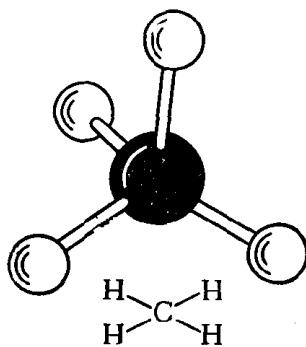


图 1—2 碳与氢构成烷烃(甲烷)的图示

我們来举一些例子：

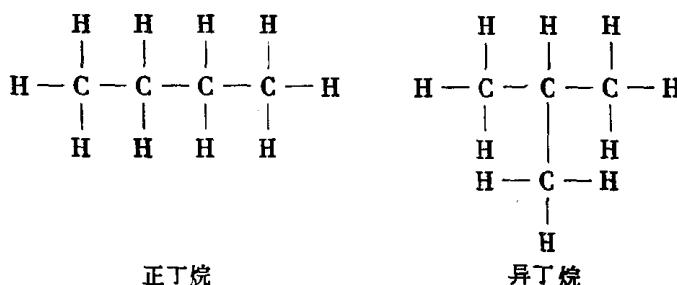
烷烃名称	分子式	结构式	示性式
甲烷	CH_4	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	CH_4
乙烷	C_2H_6	$ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} $	CH_3-CH_3
丙烷	C_3H_8	$ \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

① 其它原子的价数如下：氢、氯、氟都是一价、氧是二价、氮是三价（有时是五价）。

从上面的結構式中可以看出，不論哪个碳原子，它的每一只手都各自拉着一个其它原子（或是碳，或是氢）。換句“行話”來說，就是：碳与其它原子之間都是以单鍵①相連接的。这是烷烃的特征。

这些烷烃的名称中，甲、乙、丙、丁……是表示分子中含碳原子的数目。当碳原子数超过10个时，则直接以数字表示，例如含11个碳原子的烷烃称为十一烷，依此类推。

各类有机化合物在組成上还有两个共同的特点，第一个特点是：一个分子式能代表两个或两个以上的化合物，換句話說，几个化合物可以有相同的分子式。对于烷烃來說，除了 CH_4 ， C_2H_6 ， C_3H_8 这三个分子式各只代表一个烷烃以外，当烷烃中碳原子数超过四个以上时，碳原子就可以有不同的連接方式了。拿丁烷 C_4H_{10} 來說，当碳連成一条鏈子而沒有支鏈的，称为正丁烷，有支鏈的，称为异丁烷：



它們的结构虽然不同，但是都是有4个碳和10个氢，組成仍然是一样的，所以把它們称之为“同分异构体”，简称“异

① 鍵——分子中原子之間的化学联系称为鍵，用綫来表示。用单綫表示的为单鍵，用双綫表示的为双鍵，用三綫表示的为三鍵。

构体”。如果烃中的碳原子更多，异构体的数目还要多。

第二个特点是一切烷烃都可用同一个分子通式来表示。我們发现各种烷烃不論結構如何，它們分子中的碳和氢的化学組成有一个共同的規律：如果把碳原子数定为 n ，那么氢原子数就是 $2n+2$ 。所以烷烃的分子式可用 C_nH_{2n+2} 这个通式写出来——就是氢原子数是碳原子数的两倍加二。而当每一个烷烃分子中增加一个碳原子，必定是同时增加两个氢原子，这个变化規律是一定的。例如，甲烷(CH_4)、乙烷 (C_2H_6)、丙烷 (C_3H_8)、丁烷(C_4H_{10})……等等分子中碳和氢原子的差別总是 CH_2 。由这些烃能够組成一个系列，它們彼此称为“同系物”。 CH_2 称为烷烃的“系列差”。

随着烷烃分子里碳原子数的增多，其熔点和沸点逐渐升高，比重也逐渐增大。例如，在室溫下 CH_4 到 C_4H_{10} 是气体， C_5H_{12} 到 $C_{16}H_{34}$ 是液体， $C_{17}H_{36}$ 以上則为固体。

甲烷主要含在天然气中。煤矿中或煤气中也有。植物在水中或潮湿处腐烂也产生甲烷（即所謂的“沼气”）。石油的主要成份是各种烷烃。

烷烃的化学性质很稳定，在一般情况下它們和酸、碱、氧化剂及其他物质都不易起反应或化合。进行化工利用时，需要加热提高溫度或用其它方法才能使之发生反应。

烯烃 再打个比喻：有机物分子中的碳，如果一下子拿出两只手来与另外一个碳原子的两只手拉着，就形成了双键（見图1—3）。这样一个碳原子与另一个碳原子相拉时，一下就占了两只手，能握到手的氢原子就稀少了，将“稀”字的“禾”旁換上“火”旁，就得到“烯”字，这种烃就称为“烯烃”。这种烃不象烷烃那样，把碳原子的四只手去