

基本有机化工工艺及装备

第三篇 合成 (上)

浙 江 大 学

基本有机化工教研组

1975·8

基本有机化工工艺及设备

第三篇

合成 (上)

目 录

第一章 基本有机原料的制取

第一节 基本有机原料概述

- 一、烯烃原料
- 二、芳烃原料
- 三、炔烃原料
- 四、烷烃和合成气

第二节 四碳烯制取的工艺

- 一、从碳四馏分制取四碳烯的程序
- 二、硫酸吸收法提取异丁烯
- 三、丁烯(丁烷)脱氢制取丁二烯
- 四、萃取精馏法分离丁二烯, 丁烯

第三节 “三苯”制取的工艺

- 一、石油“三苯”的起始原料
- 二、重质油和裂解轻油的脱烯烃
- 三、液—液萃取法分离“三苯”
- 四、“三苯”纯产品的制取

第四节 合成气制取的工艺

- 一、催化蒸汽转化法制合成气
- 二、非催化部分氧化法制合成气

三、催化部分氧化法制合成气

四、裂化催化法制合成气

第二章 基本有机产品的合成

第一节 基本有机产品

一、烯烃系合成产品

二、芳烃系合成产品

三、炔烃系合成产品

四、烷烃和合成气系合成产品

第二节 典型基本有机产品的合成工艺

(现场教学用)

一、环氧乙烷的生产

二、低压聚乙烯的生产

三、丙烯腈的生产

四、环氧聚丙烯的生产

五、乙苯和苯乙烯的生产

六、异丙苯法生产苯酚丙酮

第一章 基本有机原料的制取

第一节 基本有机原料概述

成千上万种有机化工产品都是从“基本有机原料”来合成的，这些基本有机原料就是分子结构比较简单的烯烃、芳烃、炔烃以及烷烃和合成气。

一、烯烃原料

我们知道，烯烃分子的显著特点就是具有“碳—碳双键”。毛主席告诉我们：“-----特殊的矛盾就构成一事物区别于它事物的特殊本质”（《矛盾论》）。正因为烯烃有了碳—碳双键，它们就有了比较活泼比较容易起化学反应的特殊本质，它们也就有了转化为万千种有机产品的可能性。这样，烯烃自然就成了有机产品合成的中心原料。

烯烃原料主要是指乙烯、丙烯和丁二烯。丁二烯中最重要的是丁二烯，人们常把乙烯、丙烯和丁二烯合称为“三烯”，它们是我们的讨论重点。

1. 乙烯

烯烃中分子结构最简单，却也最重要的是乙烯。它在有机产品的合成中占据了核心的地位，因为从乙烯出发无论在品种上或吨位上都可以合成一大部分的有机产品。

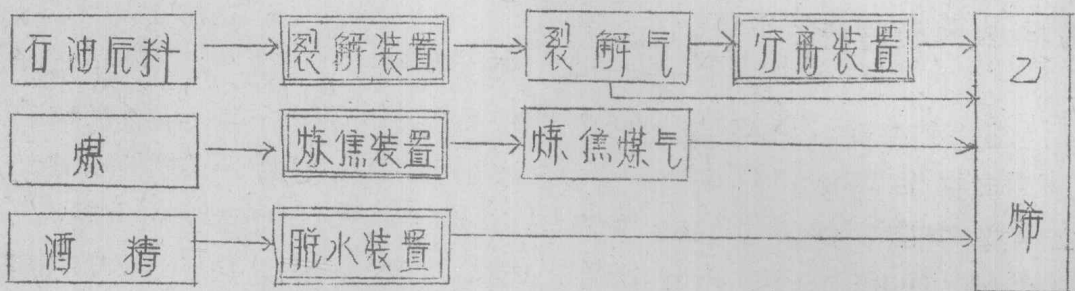
目前，乙烯的主要资源是石油，世界各国的石油化学工业首先都是从乙烯发展起来的，有些国家甚至干脆把石油化工厂的裂解分离装置称作“乙烯装置”，所以乙烯加工量成了衡量一个国家石油化学工业发展水平的标志。

乙烯的主要来源是裂解气分离装置。此外，不经过分离的裂解气也提供了一小部分低浓度的乙烯；我国一些小型石油化工厂就是直接利用裂解气来生产乙烯的产品的。

煤的炼焦煤气中含有约2%的乙烯，由于它价廉，虽然浓度很低也值得回收，我国的湘潭钢铁厂、上海焦化厂等都有炼

焦炭气的乙烯回收利用装置,但是从它得到的产品种类很少。从粮食酒精生产乙烯,在石油化学工业没有得到发展以前曾是占了统治地位的,当然这不是方向,已经趋于淘汰。但由于酒精乙烯比较纯,开厂方便灵活,目前阶段在一些小型工厂还有采用的价值。

乙烯的来源我们可以用下面的简图表示。



2. 丙烯

丙烯的分子比乙烯多了一个甲基,这就给丙烯的产品带来了很多可贵的特性;特别是丙烯的甲基上可以起取代反应合成丙烯腈等重要的合成产品,这就使丙烯的需要量日增。

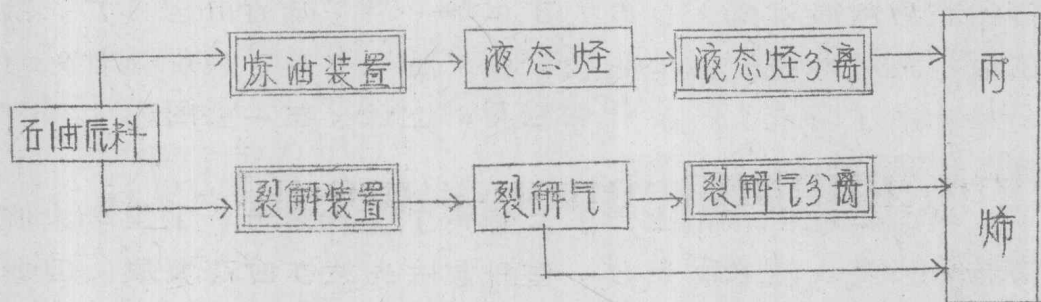
在我国,丙烯主要来源是炼油厂的催化裂化等装置,其次才是石油化工厂的裂解分离装置。世界上的产油国家也都是如此,例如美国 85% 的丙烯来自炼油厂, 15% 则来自裂解分离装置;而不产油的国家如日本则相反,它 80% 的丙烯依靠裂解分离装置来供应。

六十年代中期以来,催化裂化装置推广了分子筛催化剂,在汽油增产的同时丙烯产量却猛烈下降;近年来炼油工业又开始采用加氢裂解,这一方法几乎不产丙烯,增产丙烯成了当务之急。在我国,广泛采用重质油料作为裂解原料,并发展蓄热炉、砂子炉等“吃粗粮”的炉型,这对增产丙烯是有效的。我国很多小型化工厂还用裂解气直接生产丙烯产品。

除了从石油原料生产丙烯外,目前还没有其他的原料路线。

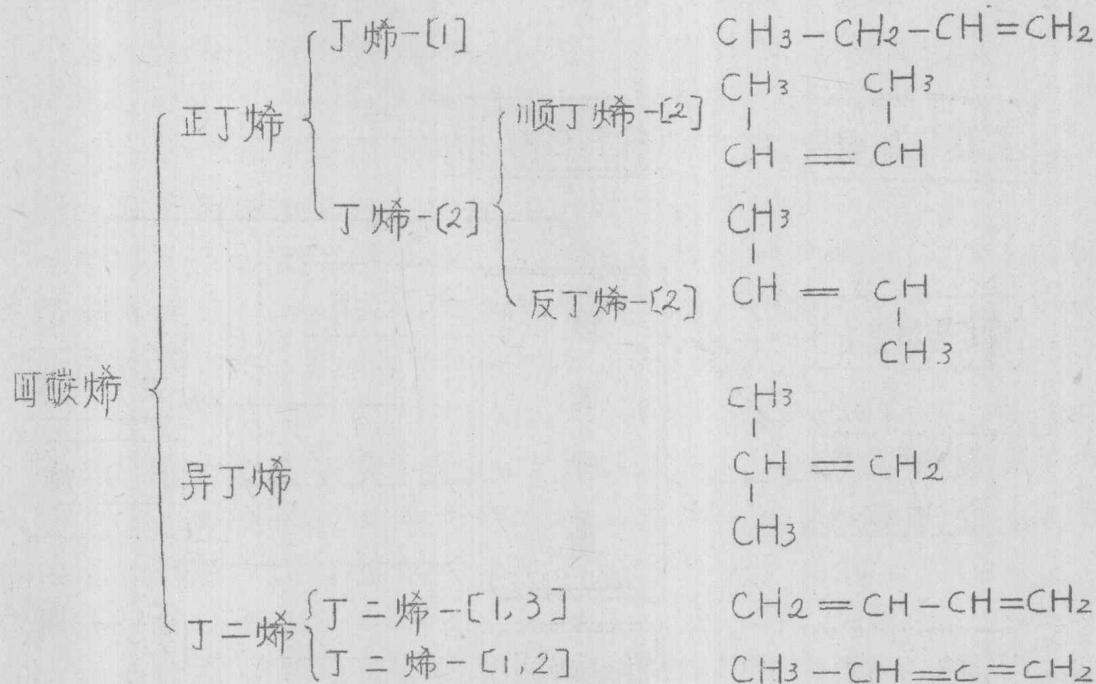
由于丙烯较容易压缩成液态进行运输,所以和乙烯不同,生产丙烯的厂和利用丙烯作合成原料的厂可以分设在两处。我国很多的地方中小型化工厂丙烯原料是外购的。

丙烯的来源可以从下面的简图表示:



3. 四碳烯

四碳烯包括正丁烯、异丁烯和丁二烯的六种异构体。



四碳烯中最有用的是丁二烯-[1,3],我们通常就叫它“丁

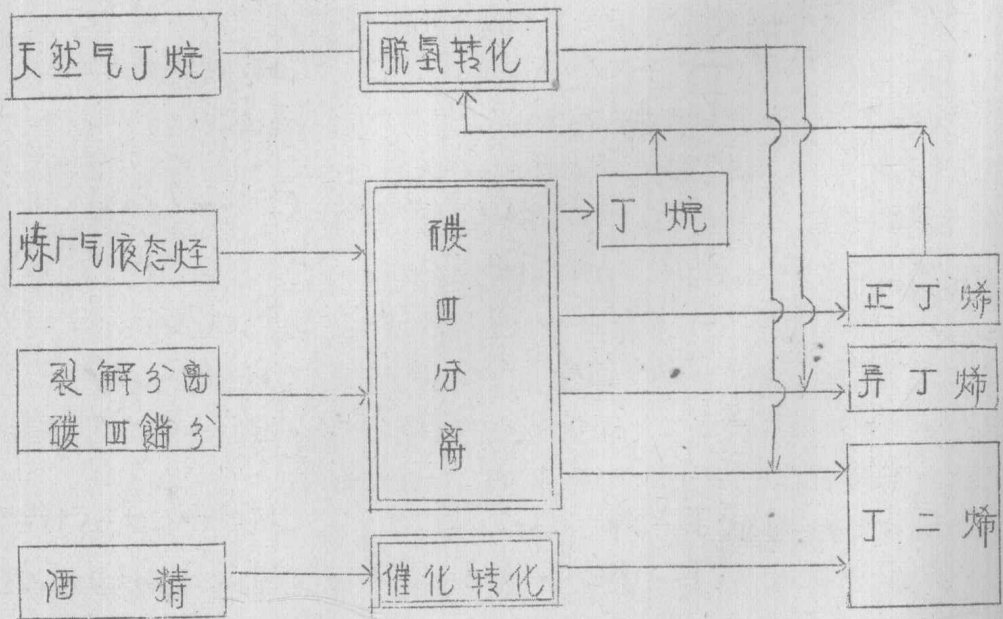
二烯”，合成橡胶少不了它。在它的合成产品中，还可以有顺式和反式两种结构。

异丁烯也很有用。正丁烯-1(1)的用途正在发展。

四碳烯的直接来源是炼油厂的“液态烃”以及石油化工厂裂解分离装置的“碳四馏分”。由于丁二烯和异丁烯的用途日广，供不应求，把碳四馏分的其他组分或天然气中的丁烷脱氢转化为丁二烯和异丁烯，成了一条非常重要的途径。在一些国家，这种方法占了统治地位。

用酒精催化转化生产丁二烯是丁二烯的另一重要来源。酒精如果是从粮食生产的，这种方法当然不值得发展，但如果有了大量价廉的合成酒精，那么还可以考虑用来生产丁二烯。苏联、意大利等国家用酒精生产的丁二烯占有相当的比重。我国兰州304厂已有酒精生产丁二烯装置，北京和上海的合成橡胶厂则从裂解气和炼厂气的碳四馏分制取了丁二烯。

四碳烯类的来源可以用下面的简图来表示：



二、芳烃原料

芳烃系基本有机原料主要是指具有单苯环的苯、甲苯和二甲苯，我们常合称之称为“三苯”，简称为B·T·X。二甲苯又包括了三种异构体，即邻二甲苯，间二甲苯和对二甲苯。

此外，芳烃原料还包括简单的稠环芳烃，如萘、蒽等。

芳烃分子的显著特点是具有苯环，苯环相当稳定，在合成反应过程中常常保持完整状态并引进到最终产品的分子中去。三大合成材料的分子中如果引进了苯环，由于苯环是比较大的基团，并且相当稳定，所以合成材料就被赋予优异的物理——机械性能，此外苯环结构可以加上各种官能团并可开裂而生成其他分子，这样，从芳烃原料就能够制造多种多样的产品。这就使芳烃原料的用途日益广泛，需要量越来越大。目前，芳烃原料的需要量仅次于烯烃。

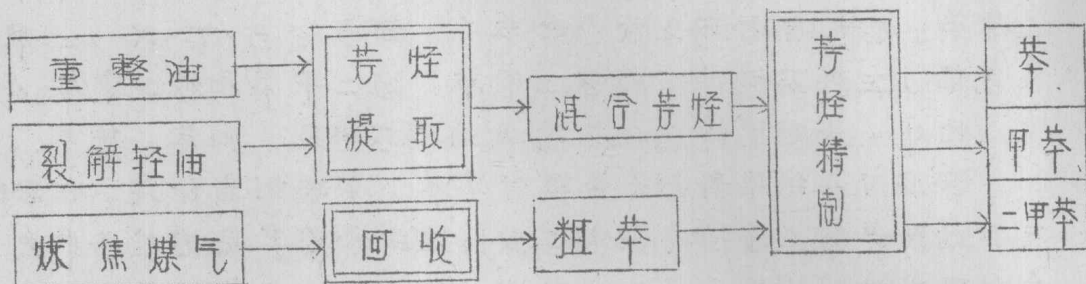
芳烃原料过去主要取自煤。煤在“炼焦”过程中产生的“炼焦煤气”和“煤焦油”含有丰富的芳烃。从炼焦煤气可以回收“粗苯”——苯、甲苯和二甲苯的不纯的混合物；煤焦油中除了含有少量苯类外还有大量的萘、蒽等稠环芳烃。由于芳烃的用量越来越大，煤化工的途径早已供不应求。从六十年代开始，世界上化学工业的原料基础已普遍地转向石油；芳烃也是这样，目前从煤化工生产的“三苯”不到10%，只有苯、蒽等稠环芳烃，还有相当大的比重来自煤。

石油芳烃的三苯主要从炼油厂铂重整的“重整油”和石油化工厂的“裂解轻油”提取。产油国家例如我国，主要来自重整油；又如美国的三苯85%以上也来自重整油；而不产油的国家例如日本，从重整油和裂解轻油制取的三苯比例相近，各占45%左右。

石油萘主要从催化循环回炼油、铂重整焦油馏分等提取。萘的主要用途（制邻苯二甲酸酐）已大部分被邻二甲苯、混合芳烃等所取代，所以石油萘需要量增长不快，目前苯主要还是从

煤化工供应。

“三苯”原料的来流可用下面的简图表示。



三. 炔烃原料

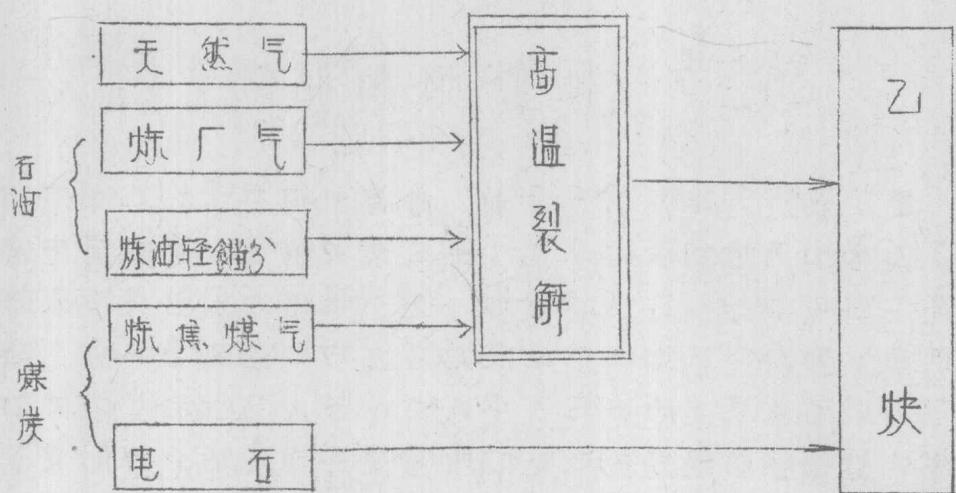
通常讲的炔烃原料在实际生产中只有一个——乙炔。乙炔具有碳—碳三键，比烯烃类更加活泼，所以在有机合成上用途极为广泛。但是从热力学的观点来看，乙炔在一般温度下生成自由能 ΔG 很大，远超过了其他烃类，所以很不容易生成；这也就是乙炔不易制取，价格比较昂贵的根本原因。

过去乙炔的生产全靠电石路线；近年来用天然气或石油馏分进行高温热解制取乙炔发展很快，但得到的只是稀乙炔，需要提浓比较棘手。

世界上天然气资源比较丰富的国家都已大力发展“天然气乙炔”。我国四川省天然气异常丰富，作为乙炔的生产基地很有前途。

石油或天然气乙炔的成本约是电石乙炔的 $\frac{3}{4}$ 左右。

乙炔的来流可以用下图表示：



四 烷烃原料和合成气

烷烃分子结构的特是饱和性，所以具有化学惰性。但它不是不会起反应，遇到特别活泼的反应剂如氧、卤素时仍能生成氧化产物和卤烷等，正因为如此，所以烷烃的直接产品以这两者为主。

烷烃来源包括：天然气（主要是甲烷）；裂解分离的甲烷、乙烷、丙烷等馏分；炼厂干气（氢甲烷、乙烷）；脱氢焦炉煤气（甲烷为主）等。其中最有用的是甲烷，量也最大。此外，炼油的各种馏分油虽然成分参差不一，也可以看作是烷烃系的原料。

合成气是一氧化碳和氢的混合物，因为可以用来作合成氨、合成甲醇或羰基合成的原料，所以叫“合成气”。它可以用烷烃原料大量地制取，并且也是烷烃系原料最主要的中间产物，我们就把烷烃和合成气列为同一系统的原料。合成气也可以从煤炭制取，即通常所谓的“水煤气”和“半水煤气”。和其它有机化工原料一样，从煤炭制取的合成气产量比重不断下降，已逐步被从石油和天然气制取的合成气所取代。

合成气在工业生产上比直接作为合成原料的烷烃要重要得多，我们常把“三烯”、“三苯”、“一炔”和“一气”（即合成气）同列为最重要的基本有机原料。

第二节 四碳烯制取的工艺

在“裂解”和“裂解气分离”两篇的内容中，已经详细地讨论了乙烯和丙烯制取的工艺，但是在裂解气分离装置中得到的只是“碳四馏份”即混合碳四，还不能用来制造纯四碳烯的合成产品。另外，从炼油厂的液态烃也可以得到另一种“碳四馏份”；从天然气(油田气)中又可以分出第三种“碳四馏份”。怎样从这些碳四馏份制取我们所需要的四碳烯(特别是丁二烯-1,3和异丁烯)是这一节所讨论的主要内容。

一、从碳四馏份制取四碳烯的程序

我们知道，从天然气(或油田气)中分离出的“凝析油”的碳四馏份是比较纯的丁烷，但是从炼油厂和裂解分离得来的碳四馏份却非常复杂，它们的组成也有很大的差异。

炼油厂来的碳四馏份主要是从催化裂化装置生产的。由于催化裂化过程中有“异构化”和“氢转移”等反应，所以产物中异丁烷、异丁烯较多，而几乎没有丁二烯(见表1—1)。

裂解分离装置中主要起热裂化作用，烷烃较易热裂，异构异构化和氢转移反应却不显著，所以它的碳四馏份中丁烷较少而丁二烯则较多(见表1—1)。

这些组份中，最有用的是丁二烯-1,3和异丁烯，需要加以提取。但是各碳四组份的蒸馏性能很接近，例如异丁烯、丁烯-1和丁二烯，沸点差仅 2.5°C ，这不可能用普通的精馏方法加以分开(见表1—2)。

表1-1 碳四馏份的组成举例(重量%)

组 分	裂 解 分 离 碳 四 馏 份	催 化 裂 化 碳 四 馏 份
< C ₃	2.0	1.3
异 丁 烷	2.5	33.3
正 丁 烷	7.9	8.8
异 丁 烯	16.0	18.3
正 丁 烯-1	17.2	10.7
顺 丁 烯-2	7.0	10.4
反 丁 烯-2	8.0	17.1
丁 二 烯-1,3	40.0	—
快 烃	0.4	—
≥ C ₅	1.0	0.2

表1-2 碳四的蒸馏性质

组 份	沸 点 °C (1大气压)	相 对 挥 发 度 (在 41°C, 4.55大气压 下与丁二烯比较)
异 丁 烷	-11.73	1.269
异 丁 烯	-6.90	1.070
丁 烯-1	-6.26	1.046
丁 二 烯 1,3	-4.40	1.000
正 丁 烷	-0.50	0.871
反 丁 烯-2	+0.88	0.843
顺 丁 烯-2	+3.72	0.776

在工业生产上,对于组分比较齐全的碳四馏份(例如裂解分离装置得来的),可以采用精馏、化学吸收和“萃取精馏”相结合的方法分出宝贵的丁二烯-1,3与异丁烯。丁烯可以作产品

也可以“脱氢”为丁二烯；丁烷可以脱氢为丁烯再脱氢或一步脱氢为丁二烯；丁烷也可以精馏分成异丁烷和正丁烷，异丁烷可“脱氢”为异丁烯。

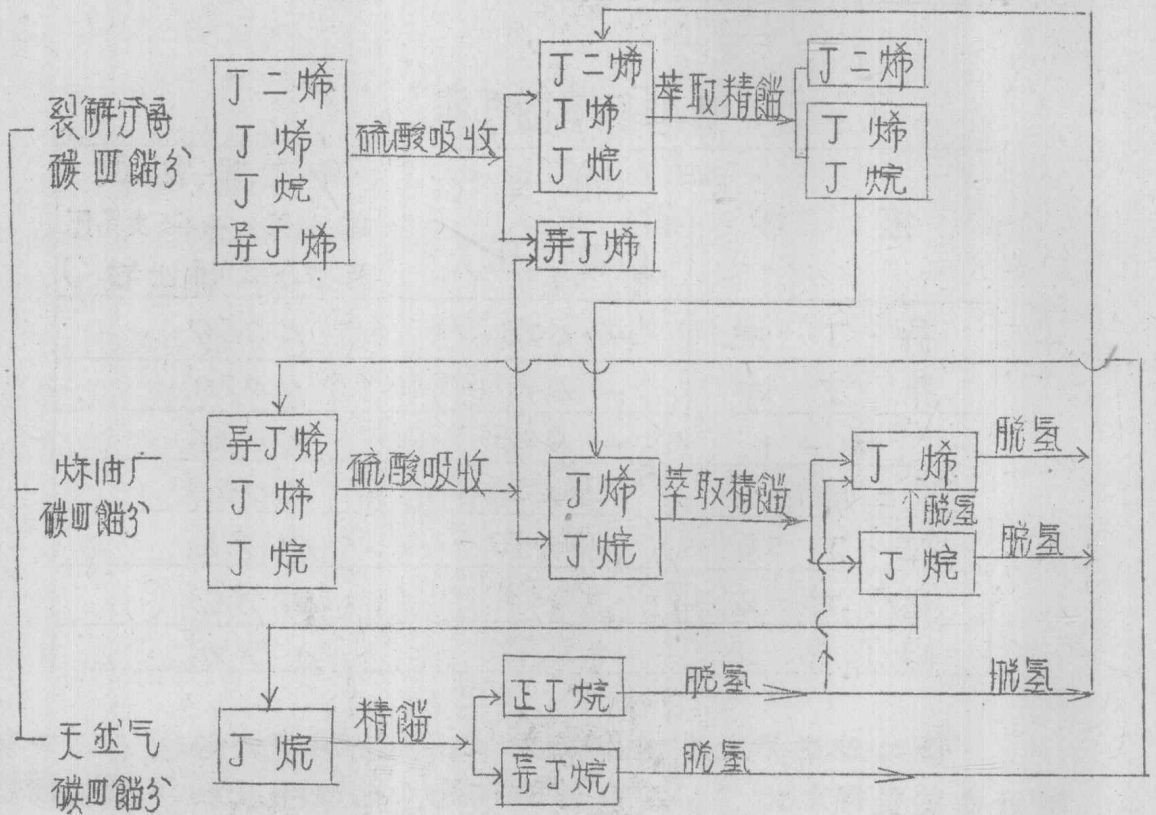
从炼油厂得到的碳四馏份含丁二烯较少，在用硫酸吸收法分离出异丁烯后把其余组份分别或一起脱氢制丁二烯。

从天然气(油田气)得到的碳四馏份基本上是纯的丁烷，可以用同样的“脱氢”方法转化为丁烯和丁二烯。

当然，从“脱氢”得到的产物并不是纯的丁二烯或异丁烯，必须再用萃取精馏、硫酸吸收等方法将它们分离提纯。

从各种碳四馏份制取异丁烯、丁二烯的程序示意如图1—1。

图1—1 从碳四馏份制取丁烯关系图



可以看出,在各种碳四馏份制取四碳烯的整个过程中,比较关键的部份是:

硫酸吸收法提取异丁烯;

丁烯(或丁烷)脱氢制取丁二烯;

萃取精馏法提取丁二烯、丁烯。

下面我们把这三个部份的工艺分别介绍。

二、硫酸吸收法提取异丁烯

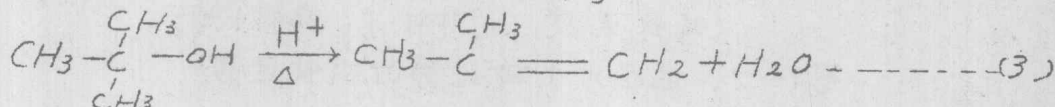
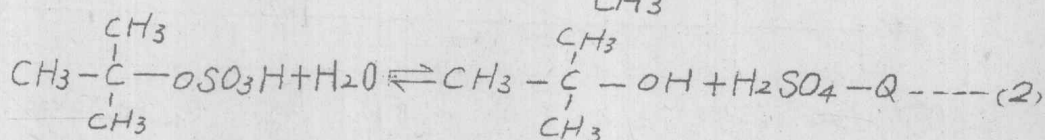
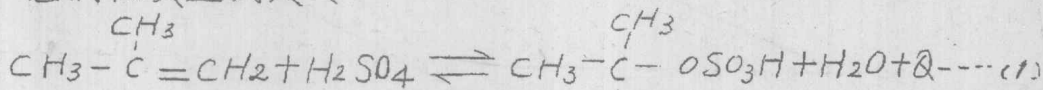
异丁烯的提取方法据记载有十几种,但是世界上大规模进行工业生产的只有酸吸收法。酸可以是硫酸或盐酸;盐酸法取得的产品虽纯,但腐蚀较严重。硫酸法采用得比较广泛,我国锦州、上海、兰州、北京等地都有不同规模的工业生产装置。

1. 硫酸法吸收分离异丁烯的原理

各种资料上都把这个方法叫做“吸收”,实际上应该叫“萃取”才比较适当,因为硫酸是从液态(而不是气态)的碳四馏份中选择“吸收”异丁烯的。

异丁烯可以和硫酸起反应,生成硫酸叔丁酯(或称叔丁基硫酸酯)而溶在酸液中;并进一步水解生成叔丁醇(三甲基甲醇);叔丁醇在有酸存在的条件下加热,很容易“脱水”还原为异丁烯,这样就达到了提取异丁烯的目的。

它们的反应式是:



第(2)步和第(3)步一般结合起来在一个塔设备中进行，向塔内通入直接水蒸汽，既保证了水解所必需的水，也保证了脱水及蒸出异丁烯所必需的温度。

除了异丁烯外，所有的烯烃包括正丁烯和丁二烯都可以被硫酸“吸收”成硫酸酯。由于是化学的“吸收”，烯烃的平衡浓度相当低，也就是说都可以被“吸收”得相当完全。既然如此怎么能使硫酸选择性地“吸收”异丁烯呢？

这里利用了“吸收”速度上的差异(注意：不是平衡浓度上的差异)来达到选择“吸收”的目的。

我们知道，异丁烯双键所联的碳原子上都接上了甲基，甲基是斥电子基团，这就使异丁烯的双键特别容易打开起反应，所以异丁烯与硫酸的反应速度远比其他四碳烯大。

从图1-2的曲线可以看出，当用65%的硫酸“吸收”时，异丁烯的“吸收”速度要比正丁烯大200-300倍，比丁二烯大20-30倍。

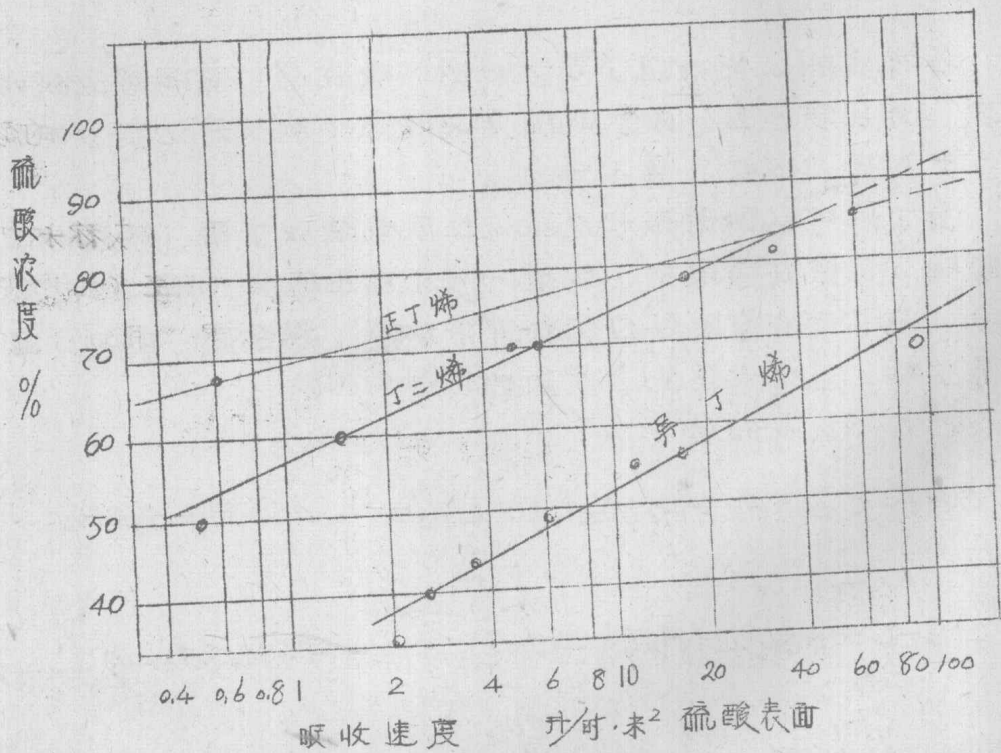


图1-2 硫酸对于四碳烯的吸收速度

正因为硫酸选择“吸收”异丁烯是利用了“吸收”速度上的差异，所以和一般的吸收(或萃取)略有不同。一般的吸收(或萃取)过程希望吸收(萃取)剂和被吸收(或萃取)的物质接触时间尽量长以求尽量接近平衡，对于吸收(萃取)剂的量则要求大一些以保证被吸收(萃取)物质在溶液中的浓度低一些。而硫酸“吸收”异丁烯的过程则不同，它要求接触时间限制在一定的较低的范围，吸收剂“硫酸”的相对量较小，只要能够“吸收”掉异丁烯就行，不这样做选择性就会变坏。所以它的“吸收”设备一般较小还需要剧烈搅拌以缩短接触时间，并且有大量的废料循环。

2. 硫酸浓度和操作工艺条件的控制

在“吸收”过程中，希望异丁烯收率和选择性都较高，但收率和选择性往往是矛盾的。要很好地照顾这二方面，硫酸浓度和操作工艺条件的控制很重要。

① 硫酸的浓度对四碳烯吸收速度的影响可以从图1—2看出，当浓度低于40%时硫酸“吸收”异丁烯速度很慢，随着浓度的提高“吸收”速度也提高，对于一定的“吸收”设备、条件，异丁烯的产率也就提高，但浓度超过60%时正丁烯的“吸收”也开始，超过65%时正丁烯的“吸收”速度已很可观，这就使“吸收”的选择性降低，异丁烯的纯度下降。一般，工业上所用“吸收”异丁烯的硫酸浓度是45—65%，不同的流程采用不同的浓度。

用65%的硫酸“吸收”异丁烯的流程，早在1942年已工业化，它的缺点是异丁烯产品纯度稍低(96%)，并且在硫酸叔丁酯水解时要加水稀释，以后酸又要再浓缩，酸的损失较大。碳四馏份中的丁二烯含量高时不能采用此法，因为硫酸较浓会促使丁二烯聚合。我国兰州304厂用65%硫酸法。

用50%的硫酸“吸收”异丁烯世界上1963年才发展成熟。因为硫酸较稀，选择性就好，异丁烯产品纯度可达99%。

並且可以处理 丁二烯含量较高 ($> 35\%$) 的原料; 在硫酸叔丁脂水解时还可以避免酸的稀释和浓缩。我国锦州石油六厂、上海高桥化工厂, 北京石化总厂的胜利化工厂都用 50% 硫酸法生产异丁烯。

②“吸收”压力一般是在 5 大气压以上, 以保证原料呈液态。

③“吸收”的操作温度对吸收后原料中剩余异丁烯的平衡浓度有较大影响。

剩余异丁烯的平衡浓度 y 和硫酸中异丁烯的含量 x 有如下的关系:

$$y = Ax^n \quad (\text{公式适用在 } x = 0.6 - 0.7 \text{ 范围})$$

式中 y 的单位是重量比 (公斤异丁烯/公斤不反应物)

x 的单位是重量比 (公斤异丁烯/公斤纯硫酸)

A 和 n 是和吸收温度和硫酸浓度有关的常数。见表

1-3

表 1-3

A, n 的数值

硫酸浓度 %	n	A		
		20°C	30°C	40°C
50	0.30	0.027	0.038	0.068
57.3	0.58	0.026	0.044	0.068
65	1.00	0.041	0.061	0.096

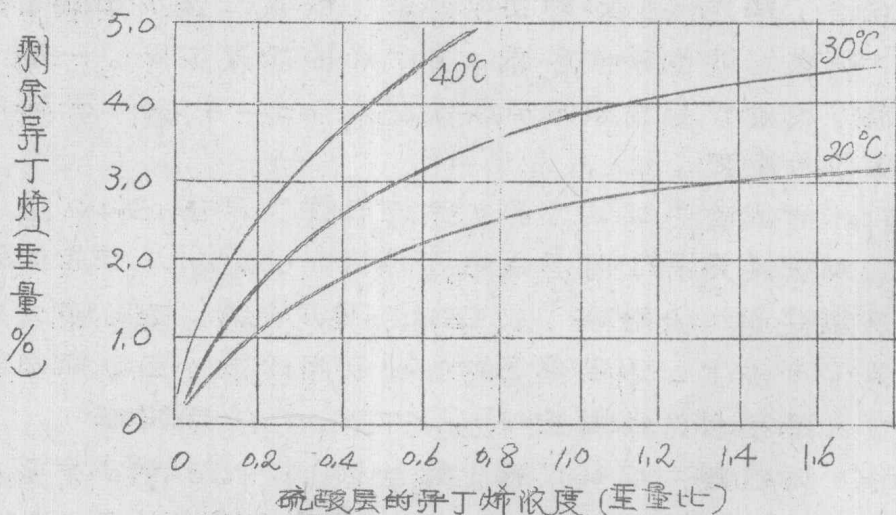


图 1-3 异丁烯-50% 硫酸吸收平衡