



基本有机原料

乙烯

乙烯在常温下为无色、易燃烧、易爆炸气体，以它的生产为核心带动了基本有机化工原料的生产，是用途最广泛的基本有机原料，可用于生产塑料、合成橡胶，也是乙烯多种衍生物的起始原料，其中生产聚乙烯、环氧乙烷、氯乙烯、苯乙烯是最主要的消费，约占总产量的 85%。裂解的原料烃有气态和液态之分，气态的有炼厂气、天然气的凝析液，液态的有汽油、煤油、柴油。原油在高温的裂解炉管内生成焦炭，不能长期运转，自今未能在工业应用。气态原料裂解温度高，乙烯收率高（可达 85%），操作方便（裂解管不易结焦），但原料资源少，副产少。液态原料来源广泛，裂解温度低，收率较低（乙烯收率为 25% ~ 30%），但副产物多，便于综合利用，生产中需定时清除炉管内的焦炭。

我国以轻柴油为主要原料，美国以天然气为主，西欧、日本以轻汽油为主。为减少在炉管中生成焦炭，裂解原料中加入水蒸气。裂解炉有多种型式，核心是放在炉膛内成排的炉管，采用专门的燃烧器向炉管供热。物料离开裂解炉的温度为 850 ~ 900℃。炉管采用耐热合金钢制成。乙烯可由煤焦炉所产煤气中分离，也可由乙醇（酒精）脱水制取。自 1923 年开始采用裂解法后，上述两种方法不断减少，目前只有少量生产。烃类裂解也有多种具体实施方法，至今只有管式炉法独领风骚，占生产能力的 99% 以上，各公司开发的技术都有自己的特



点。同是管式炉，也有不同的结构，总体上看是大同小异。

乙烯的生产示意流程：原料经加热后进入裂解炉，产生的高温裂解气先入急冷锅炉快速降温（产生的高压水蒸气可带动压缩机），然后再用冷油和水降温，冷却后的气体进分离工序。以柴油原料获得的裂解气组成十分复杂，主要是乙烯，丙烯（合计占 45%），其余为氢和甲烷（约 10%），乙烷和丙烷（约 10%），碳四馏分（约 10%）以及碳五和以上馏分（约 20%）。少量有害杂质为水、硫化氢、二氧化碳、乙炔等。通常采用加压低温精馏的方法分离乙烯及各种有用产物，具体工艺流程的安排与裂解气组成及产品纯度要求有关。分离提纯中安排有压缩（加压）、脱水、脱硫、脱炔等工序和多个精馏塔，分离后获得乙烯、丙烯（产量与原料有关，以柴油为原料时，产量约为乙烯的 40%），其余为氢—甲烷，乙烷、丙烷（重新裂解）、碳四馏分（另设装置加以回收利用）、裂解汽油（另设装置生产芳烃）。整个裂解分离过程需要材料、设备多，尤其是炉管、废热锅炉、大型压缩机、制冷设备、低温换热设备、大型精馏塔都需大量资金投入，而且技术密集，加上生产流程复杂，物料处理最大，整个生产装置形成了庞大的集群。

芳烃

芳烃指结构上含有苯环的烃。作为基本有机原料应用最多的是苯、乙苯、对二甲苯，此外还有甲苯和邻二甲苯。芳烃的来源有：炼油厂重整装置；乙烯生产厂的裂解汽油；煤炼焦时副产。目前通过煤炼焦获得的芳烃已不占重要地位。不同来源获得的芳烃其组成不同，因此



获得的芳烃数量也不相同。

裂解汽油中苯和甲苯多，二甲苯少；重整汽油是苯少，甲苯和二甲苯多。乙苯在这两种油中都少。这种资源与需求的矛盾促进了芳烃生产技术的发展。乙苯是制苯乙烯的原料，苯乙烯是聚苯乙烯、丁苯橡胶（在合成橡胶中产量最大）的原料，因此，乙苯通常采用合成法，即由乙烯和苯制成乙苯，再由乙苯制苯乙烯。甲苯资源较多，但应用较少，为弥补苯的不足，可由甲苯制苯。目前这一工艺应用很少，一是苯供应充足；二是技术上困难较多；三是经济上不够合理。还应指出，二甲苯有三种异构体：邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯。对二甲苯需求量最大，邻二甲苯居中，间二甲苯最小；供应量却是间二甲苯最大，邻二甲苯和对二甲苯相近。

为满足要求（主要是生产涤纶），首先把对二甲苯分离出来（采用吸附法和低温结晶法），通过异构化反应，把间二甲苯转化成对二甲苯。此外把资源较多的甲苯（由 7 个碳原子组成）和应用较少的碳九芳烃（由 9 个碳原子组成）进行反应，可制成碳八芳烃（二甲苯的混合物）。芳烃的制取方法说明：只有深入开展科学研究，掌握和利用规律，才能充分利用已有资源，满足人们日益增长的需求。

环氧乙烷和乙二醇的生产及应用

环氧乙烷是以乙烯为原料生产的产品，产量仅次于聚乙烯塑料，居第二位。它是低沸点（10.4℃）的易燃易爆气体（在空气中含 3% ~ 100% 均可爆炸）。乙二醇是环氧乙烷与水的反应物，是最重的环氧乙



烷衍生物。它是粘稠液体，沸点 197.6℃，有毒。除乙二醇外，环氧乙烷产量的 10% ~ 20% 用于生产表面活性剂及其它多种化工原料。乙二醇的主要应用是制取涤纶纤维和聚酯树脂，其次是用于汽车冷却系统的抗冻剂（与水混合后，结冰温度可以降至 -70℃）以及溶剂、润滑剂、增湿剂、炸药等。环氧乙烷与乙二醇通常安排在一个装置生产。环氧乙烷的生产几经变化，目前广泛采用的是在银催化剂存在下，用氧气直接氧化，反应温度为 250 ~ 290℃，反应压力为 2 兆帕。乙二醇的生产方法变化较小，都是采用环氧乙烷与大量水在 150 ~ 200℃，2 ~ 2.5 兆帕的条件下直接水合。

乙苯、苯乙烯的生产及应用

乙苯是具有芳香味的可燃液体，沸点为 136.2℃。炼油厂的重整装置和烃类裂解制乙烯是都有乙苯生成，但产量低，分离提纯困难。通常都采用乙烯与苯反应合成乙苯。乙苯绝大部分用于制苯乙烯。苯乙烯也是有芳香味的可燃液体，沸点 145.2℃。苯乙烯极易聚合，除非立刻使用，否则需加入阻聚剂（如对苯二酚）。苯乙烯是重要的聚合物单体，主要用于生产聚苯乙烯塑料、丁苯橡胶，还可制造泡沫塑料，可与多种单体共同聚合，生产多种工程塑料以及热塑性弹性体，产品用途极为广泛。乙烯与苯合成乙苯时，催化剂可以用三氯化铝（液相法）、磷酸、硅藻土、三氟化硼 - 三氧化二铝或分子筛（牌号为 ZSM-5）。使用 ZSM-5 分子筛催化剂时，反应温度为 370~425℃，1.4 ~ 2.8 兆帕，过程无腐蚀，也无污染。为维持连续生产，采用两个反应器交



替使用，以便催化剂除焦再生时不停产。乙苯脱氢制苯乙烯是当前的主要生产方法(产量占 90%)。在催化剂(主要是铁的氧化物)存在下，反应温度为 $610 \sim 660^{\circ}\text{C}$ 。采用蒸馏法分离未反应乙苯和少量副产物。

丙烯腈的生产和应用

丙烯腈是无色有毒液体，沸点 77.3°C 。丙烯腈是合成纤维(腈纶)、合成橡胶(丁腈橡胶)、合成塑料(ABS)主要的单体，地位十分重要，还是生产多种有机化工原料的原料。由丙烯腈生产的丁腈橡胶可耐冷油和一些有机溶剂的浸泡。在第二次世界大战以前采用环氧乙烷法。为满足战争需求，开发了乙炔法，原料费用下降。1960年，开发了丙烯法，现已淘汰了乙炔法。采用丙烯、氨、空气一步合成，合成丙烯腈被认为是基本有机原料合成方法的重大变革之一。该法具有原料来源丰富，不使用剧毒物(氢氰酸)，反而生产氢氰酸(可就近加工成有机玻璃的原料)。生产丙烯腈时使用的催化剂由含磷、钼、铋、铁的氧化物组成，反应温度约为 450°C 。

合成树脂和塑料

1. 塑料的发展史

天然树脂的使用可以追溯到古代，但现代塑料工业形成于 1930 年，近 40 年来获得了飞速的发展。树脂这一名称是由树木分泌出的脂质



而得的。人类最早使用的天然树脂是松香、虫胶等。天然树脂的生产受到地区的限制而产量不大，质量也不高，使用受到限制。人们为了寻求天然树脂的代用品，1846 年用纤维素（棉花）和硝酸制得硝酸纤维素，将潮湿的硝酸纤维素和樟脑混合，制成虫胶的代用品，于 1872 年建厂生产。虽然从发现至今已有一百余年，但目前仍在广泛使用，常用名称为赛璐珞，如乒乓球、玩具、梳子、钮扣等。

随着人类对塑料材料需求的增长和科学技术水平的提高，人们开发出了比天然树脂用途广泛得多的合成树脂。合成树脂是由低分子量的化合物经过化学反应制得的高分子量的树脂状物质，在常温常压下一一般是固体，也有为粘稠状液体的。

第一个合成树脂品种为热固性酚醛树脂（俗名电木），它是由苯酚和甲醛在催化剂作用下制得的。从 1907 年建立了第一个酚醛树脂厂算起，便开始进入合成高分子时期，1931 年开始了第一个热塑性树脂聚氯乙烯树脂的工业生产，此后合成高分子工业发展迅速，聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯等陆续工业化生产。目前有工业生产的约 30 大类树脂。在三大合成材料（合成树脂与塑料、合成橡胶、合成纤维）中，以合成树脂生产最早、产量最大、应用最广。据统计，1995 年世界合成树脂产量约 1.2 亿吨，我国大陆合成树脂产量约 440 万吨。

2. 塑料的定义、性能特点与组成

塑料是可塑性的简称。其科学定义为：以合成树脂或天然树脂（或



天然高分子物质) 为基本成分, 在成型加工过程中的某一阶段能流动成型或借就地聚合或固化而定型, 其成品状态为柔韧性或刚性固体, 但又非弹性体。塑料的特点是质轻, 具有耐磨、耐腐蚀、绝缘性好等性能。塑料的主要成分是树脂, 占总质量的 40% ~ 100%。生产合成树脂的基本原料常称为单体, 单体的性质决定了大分子物质的基本特性, 所以在命名和区分塑料时, 在单体名称前面加个“聚”字, 就形成某种树脂或塑料的名称, 如: 聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等。有时直接在单体简称的后面加树脂或塑料即可, 如: 酚醛树脂, 脲醛树脂、环氧树脂等。虽然塑料的基体是树脂, 但大多数情况下三塑料中加有添加剂(也称助剂), 这些添加剂常具有特定功能, 可以改进加工或使用性能, 有时仅仅作为增量剂使用, 以降低制造成本。常用的添加剂有:

(1) 增塑剂绝大部分合成树脂具有可塑性, 但可塑性的大小却不相同, 为了使树脂易于塑化和赋予制品柔软性, 一般在树脂中加入一些低分子物质, 这些低分子物称为增塑剂。增塑剂是液体或低熔点物质, 与树脂应有较好的混溶性。常用的增塑剂由邻苯二甲酸酯类、脂肪族二元酸酯类、磷酸酯类、氯化石蜡等。

(2) 润滑剂 在塑料成型加工过程中, 为了改善熔融物料的流动性, 并使之不粘附在金属设备或模具上, 同时使脱模容易所加入的添加剂称为润滑剂。常用的润滑剂由硬脂酸及其盐类等



(3) 稳定剂 为防止或抑制塑料制品的性能劣化而加入的添加剂称为稳定剂。具有代表性的有热稳定剂、光稳定剂和抗氧剂。

(4) 着色剂为了美化和装饰塑料而在物料中加入的含色料的添加剂称为着色剂。

(5) 填料 加于塑料的配合料中以降低成本，有时也可增进塑料的物理性能，如硬度、刚度及冲击强度的相对惰性的物质称为填料。最常用的填料由粘土、硅酸盐、滑石、碳酸盐等。

3. 塑料的分类

塑料可按制造过程所采用的合成树脂的性质来分类。一般可分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。热塑性塑料是由可以多次反复加热而仍保持可塑性的合成树脂所制得的塑料。热塑性塑料加热即软化，并能成型加工，冷却即固化，可以多次成型，如聚乙烯、聚氯乙烯等。与热塑性塑料不同，热固性塑料加热即软化，并能成型加工，但继续加热则固化成型。固化后的产品再进行加热，也不能使其熔化。即热固性塑料在成型前是可熔、可溶的，即是可塑的，而一经成型固化后，就变成不熔不溶的了，不能进行多次成型，如酚醛塑料。塑料也可按用途分为通用塑料、工程塑料和特种塑料。通用塑料是大宗生产的一类塑料，其价格低廉，可用于一般用途。工程塑料能作为工程材料使用，具有相对密度小、化学稳定性好、电绝缘性能优越、成型加工容



易、机械性能优良等特点。特种塑料具有通用塑料所不具有的特性，通常认为是用于能发挥其特性场合的塑料。一般认为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯及聚苯乙烯属于通用料。ABS 也包括在通用塑料中。工程塑料有聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、聚亚苯基氧、聚砜和聚酰亚胺等，广泛用于化工、电子、机械、汽车制造、航空、建筑、交通等工业。

4. 塑料的制造过程

绝大多数塑料制造的第一步是合成树脂的生产（由单体聚合而得），然后根据需要，将树脂（有时加入一定量的添加剂）进一步加工成塑料制品。有少数品种（如有机玻璃）其树脂的合成和塑料的成型是同时进行的。

合成树脂

合成树脂为高分子化合物，是由低分子原料——单体（如乙烯、丙烯、氯乙烯等）通过聚合反应结合成大分子而生产的。工业上常用的聚合方法有本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合和溶液合 4 种。

本体聚合法

本体聚合是单体在引发剂或热、光、辐射的作用下，不加其他介



质进行的聚合过程。特点是产品纯洁，不需复杂的分离、提纯，操作较简单，生产设备利用率高。可以直接生产管材、板材等质品，故又称块状聚合。缺点是物料粘度随着聚和反应的进行而不断增加，混合和传热困难，反应器温度不易控制。本体聚合法常用于聚加基丙烯酸甲酯（俗称有机玻璃）、聚苯乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚酯和聚酰胺等树脂的生产。

悬浮聚合法

悬浮聚合是指单体在机械搅拌或振荡和分散剂的作用下，单体分散成液滴，通常悬浮于水中进行的聚合过程，故又称珠状聚合。特点是：反应器内有大量水，物料粘度低，容易传热和控制；聚合后只需经过简单的分离、洗涤、干燥等工序，即得树脂产品，可直接用于成型加工；产品较纯净、均匀。缺点是反应器生产能力和产品纯度不及本体聚合法，而且，不能采用连续法进行生产。悬浮聚合在工业上应用很广。75%的聚氯乙烯树脂采用悬浮聚合法，聚苯乙烯也主要采用悬浮聚合法生产。反应器也逐渐大型化。

乳液聚合法

乳液聚合是指借助乳化剂的作用，在机械搅拌或振荡下，单体在水中形成乳液而进行的聚合。乳液聚合反应产物为胶乳，可直接应用，也可以把胶乳破坏，经洗涤、干燥等后处理工序，得粉状或针状聚合



物。乳液聚合可以在较高的反应速度下，获得较高分子量的聚合物，物料的粘度低，易于传热和混合，生产容易控制，残留单体容易除去。乳液聚合的缺点是聚合过程中加入的乳化剂等影响制品性能。为得到固体聚合物，耗用经过凝聚、分离、洗涤等工艺过程。反应器的生产能力比本体聚合法低。

溶液聚合法

溶液聚合是单体溶于适当溶剂中进行的聚合反应。形成的聚合物有时溶于溶剂，属于典型的溶液聚合，产品可做涂料或胶粘剂。如果聚合物不溶于溶剂，称为沉淀聚合或淤浆聚合，如生产固体聚合物需经沉淀、过滤、洗涤、干燥才成为成品。在溶液聚合中，生产操作和反应温度都易于控制，但都需要回收溶剂。工业溶液聚合可采用连续法或间歇法，大规模生产常采用连续法，如聚丙烯等。