



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化学工艺学

第二版

刘晓勤 主编

HUAXUE GONGYIXUE



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化学工艺学

第二版

刘晓勤 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《化学工艺学》(第二版)以典型化工产品生产工艺为主线,介绍每个典型产品所涉及的化工过程。全书共9章,包括概论、合成气、合成气衍生产品、无机大宗化学品、石油炼制、烃类裂解及裂解气分离、烯烃为原料的化学品、芳烃为原料的化学品、绿色化学化工概论。每一章均根据其特点侧重介绍有关基础理论和生产方法,如分析和讨论工艺路线、反应原理、影响因素、工艺条件的确定、流程的组织、主要设备的结构特点等内容。同时,对技术经济指标、能量回收利用、副产物的回收利用及废物处理,近年来的新工艺、新技术和新方法等也做了一定的介绍和论述。

《化学工艺学》(第二版)可作为理工院校化工类专业的本科生教材,也可供相关的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学工艺学/刘晓勤主编. —2版. —北京:化学工业出版社, 2016.3

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-26013-0

I. ①化… II. ①刘… III. ①化工过程-工艺学-高等学校-教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第004663号

责任编辑:何丽 徐雅妮

文字编辑:丁建华

责任校对:宋玮

装帧设计:关飞

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)

印装:高教社(天津)印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张16¼ 字数408千字 2016年3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:38.00元

版权所有 违者必究

前 言

《化学工艺学》(第二版)是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,作为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,2010年5月出版,历经5年3次印刷,已在全国30余所兄弟院校使用,曾获2012年度中国石油与化学工业优秀教材一等奖。为了更好适应有关专业教学的需要和反映近年来化学工业领域新成果,对本书第一版进行了修订。

《化学工艺学》(第二版)在修订过程中保持了第一版的体系和风格,对第一版的内容作了部分删除、补充和修改。补充介绍了部分现代煤化工技术、强化反应过程的苯乙烯生产技术,在绿色化学化工概论中增加了绿色化工过程应用实例等。

《化学工艺学》(第二版)由刘晓勤教授担任主编。第1章由刘晓勤编写;第2章由范益群编写;第3章由李卫星编写;第4章由陈日志编写;第5、6章由吕效平编写;第7、8章由林陵编写,第9章由孙林兵编写。

限于编者水平及科技发展更新迅速,书中不当之处敬请读者批评指正。

编 者
2015年12月

第一版前言

本书以典型化工产品生产工艺为主线，介绍了每个典型产品所涉及的化工过程。虽然化工产品的种类繁多，生产方法各异，但就其生产过程中的每个单元而论，又有许多共性。通过学习典型产品，可强化学生的化工工程意识，运用所学基础理论与知识分析产品生产过程，培养理论联系实际的能力。由于这些工艺过程具有典型性，掌握基本化工工艺过程，就可以较容易地熟悉其他化工工艺过程。

本书各章虽然是相互独立的，但在每一章均根据其特点侧重介绍了有关基础理论和生产方法，如分析和讨论生产工艺中工艺路线、反应原理、影响因素、工艺条件的确定、流程的组织、主要设备的结构特点等内容。同时，对技术经济指标、能量回收利用、副产物的回收利用及废物处理，近年来的新工艺、新技术和新方法等也做了一定的介绍和论述。这对其他各章亦有参考作用，且避免了某些基础理论的重复。

本书由南京工业大学化学化工学院的教师参加编写。其中，第1、9章由刘晓勤编写；第2章由范益群编写；第3章由李卫星编写；第4章由陈日志编写；第5、6章由吕效平编写；第7、8章由林陵编写。刘晓勤教授担任本书主编。

鉴于本门课程的教学时数有限，任课教师可有针对性地选择书中部分内容讲授，其余内容可供学生自学。

在本书撰写过程中，得到了南京工业大学化学工程与工艺国家特色专业和化学工程与工艺专业国家优秀教学团队的建设经费资助，在此表示感谢。

限于编者水平及资料掌握的局限性，书中不当之处敬请读者批评指正。

编 者
2009年10月

目 录

第1章 概论

1.1 化学工业的分类及特征	1
1.1.1 化学工业的分类	1
1.1.2 化学工业的特征	2
1.2 化工原料、产品及其工艺	2
1.2.1 石油及其加工工艺	2
1.2.2 天然气及其加工工艺	5
1.2.3 煤及其加工工艺	6
1.2.4 化学矿及其加工工艺	9
1.2.5 生物质的加工工艺	9
1.3 化工工艺计算	10
1.3.1 物料衡算	10
1.3.2 热量衡算	17

第2章 合成气

2.1 合成气的制取	21
2.1.1 烃类蒸汽转化	21
2.1.2 重油部分氧化	25
2.1.3 固体原料气化	27
2.2 合成气的净化	32
2.2.1 脱硫	32
2.2.2 一氧化碳变换	35
2.2.3 二氧化碳的脱除	38
2.2.4 少量碳氧化物的清除	41
2.2.5 热法与冷法净化流程的比较	42

第3章 合成气衍生产品

3.1 氨	44
3.1.1 概述	44
3.1.2 氨合成反应的化学平衡	45
3.1.3 氨合成反应动力学	48
3.1.4 催化剂	50
3.1.5 工艺条件	50

3.1.6	氨合成工艺流程	52
3.1.7	氨合成塔	53
3.2	尿素	55
3.2.1	概述	55
3.2.2	尿素生产的基本原理	56
3.2.3	合成过程的适宜条件	58
3.2.4	尿素合成反应的动力学	59
3.2.5	工艺流程	59
3.3	甲醇	61
3.3.1	概述	61
3.3.2	甲醇合成反应原理	63
3.3.3	化学平衡常数和平衡组成	64
3.3.4	催化剂	67
3.3.5	甲醇合成工艺条件	67
3.3.6	甲醇合成反应器	69
3.3.7	工艺流程	70
3.4	费托合成	72
3.4.1	概述	72
3.4.2	费托合成原理	74
3.4.3	反应器类型	79
3.4.4	费托合成工业生产	81

第4章 无机大宗化学品

4.1	硫酸	93
4.1.1	概述	93
4.1.2	硫酸生产工艺	93
4.1.3	二氧化硫炉气的制备	93
4.1.4	炉气的净化	95
4.1.5	二氧化硫的催化氧化	97
4.1.6	三氧化硫的吸收	101
4.1.7	三废治理	103
4.2	纯碱	104
4.2.1	概述	104
4.2.2	氨碱法制纯碱	104
4.2.3	联合法制取纯碱和氯化铵	114

第5章 石油炼制

5.1	原油加工方法及炼油厂类型	118
5.1.1	原油加工方法	118
5.1.2	炼油厂类型	119
5.2	常减压蒸馏	120
5.2.1	工艺流程	120

5.2.2	工艺操作条件	122
5.2.3	常减压蒸馏设备	123
5.3	催化裂化	124
5.3.1	催化裂化反应	125
5.3.2	催化剂	126
5.3.3	工艺流程	127
5.3.4	工艺参数	127
5.3.5	装置型式	129
5.4	催化重整	130
5.4.1	催化重整反应	130
5.4.2	催化剂	131
5.4.3	工艺流程	132
5.4.4	工艺参数	133
5.4.5	重整反应器	134

第6章 烃类裂解及裂解气分离

6.1	烃类热裂解的理论基础	136
6.1.1	烃类裂解反应	136
6.1.2	裂解过程的热力学分析	138
6.1.3	裂解过程的动力学分析	139
6.2	原料性质指标及工艺参数	141
6.2.1	原料性质指标及其对裂解过程的影响	141
6.2.2	工艺参数	144
6.3	裂解工艺过程及设备	148
6.3.1	工艺过程	148
6.3.2	管式裂解炉	149
6.4	裂解气的净化与分离	153
6.4.1	裂解气的压缩与净化系统	154
6.4.2	精馏分离系统	158
6.5	烃类催化裂解制烯烃进展	162
6.5.1	国内重质原料生产低碳烯烃工艺技术进展	162
6.5.2	国外重质原料生产低碳烯烃工艺技术进展	163

第7章 烯烃为原料的化学品

7.1	环氧乙烷和乙二醇	164
7.1.1	概述	164
7.1.2	环氧乙烷	165
7.1.3	乙二醇	177
7.2	1,2-二氯乙烷和氯乙烯	179
7.2.1	概述	179
7.2.2	1,2-二氯乙烷	181
7.2.3	氯乙烯	189

7.3 丙烯腈	196
7.3.1 概述	196
7.3.2 丙烯氨氧化法反应及工艺参数	197
7.3.3 工艺流程	200
7.3.4 丙烯氨氧化反应的安全生产和废物处理	202
7.3.5 丙烯腈生产技术的改进	203

第8章 芳烃为原料的化学品

8.1 芳烃抽提	204
8.1.1 芳烃抽提过程	204
8.1.2 芳烃抽提所用的溶剂	205
8.1.3 环丁砜溶剂抽提	206
8.2 乙苯和苯乙烯	208
8.2.1 乙苯	208
8.2.2 苯乙烯	212
8.3 苯酚和丙酮	221
8.3.1 异丙苯的合成	222
8.3.2 异丙苯的氧化反应	224
8.3.3 过氧化氢异丙苯的分解	226
8.3.4 异丙苯过氧化及 CHP 分解工艺流程	229
8.3.5 技术进展	231

第9章 绿色化学化工概论

9.1 绿色化学化工和基本概念	233
9.1.1 绿色化学化工的定义及特点	233
9.1.2 绿色化工过程	234
9.1.3 绿色化学原则	235
9.2 绿色化学工艺的途径及实例	236
9.2.1 绿色化学工艺的途径	236
9.2.2 绿色化工过程实例	238

参考文献

第1章 概论

1.1 化学工业的分类及特征

化学工业在国民经济中占有重要的地位，它与许多部门有密切的关系。化学工业既为农业、轻工业、重工业和国防工业等提供生产资料，也为人民生活提供化工产品。化学工业的发展在一定程度上可以反映出一个国家的工业水平和科学技术水平。

1.1.1 化学工业的分类

化学工业是一个范围很广的行业，但有些化工生产，因其经济管理体制和生产的特殊性，已分属其他工业部门，诸如硅酸盐、冶金、纤维素化学和食品化学工业等。

目前，我国化学工业的分类方法主要按产品和原料来分类。

化学工业按产品的物质组成可分为有机化工（碳氢化合物及其衍生物）和无机化工（非碳氢化合物）两大类，而一般是综合考虑产品的性质、用途和生产量（吨位）分为如下几类：

- ① 无机化学工业 包括合成氨、无机酸、碱、盐和无机化学肥料；
 - ② 基本有机化学工业 包括合成醇、有机酸、醛、酯、酮以及烷烃、烯烃、芳烃系列产品；
 - ③ 高分子化学工业 包括合成塑料及树脂、合成纤维、合成橡胶；
 - ④ 精细化学工业 包括制备试剂、催化剂、助剂、添加剂、活性剂、染料、颜料、香料、涂料、农药、医药等；
 - ⑤ 生物化学工业 包括制备有机酸、生物农药、饲料蛋白、抗生素、维生素、疫苗等。
- 化学工业按原料的性质和来源可分为如下几类：
- ① 石油化工 以石油和天然气为原料的化学工业；
 - ② 煤化工 通过煤的气化、干馏和生产的电石为原料的化学工业；
 - ③ 生物化工 采用农、林等生物资源以及非生物资源，通过发酵、水解、酶催化进行生产的化学工业；
 - ④ 矿产化工 以化学矿为原料的化学工业；
 - ⑤ 海洋化工 从海水中提炼产品的化学工业。

化学工业还可按产品用途分为医药、农药、肥料、染料、涂料生产等。

在各类化工生产中，无机和基本有机化工产品和其他化工生产的原料，这些产品的量（吨位）较大，其生产工艺过程和单元操作一般也具有典型性。因此，掌握这些工艺过程对

熟悉其他化工生产工艺过程具有重要作用。

1.1.2 化学工业的特征

现代化学工业一般表现出如下的特征：

- ① 化学工艺方法和设备更新快，产品日新月异，是一个技术密集型的工业；
- ② 多数化学工业，特别是工业化学工业，无论原料和动力，都要消耗能量，是一个能源密集型的工业；
- ③ 化工过程往往是易燃、易爆、有毒、有腐蚀的过程，生产条件控制严格，是一个连续性和自动化程度较高的工业；
- ④ 为提高经济效益，综合利用资源和能源，基本化学工业均向大型化方向发展；
- ⑤ 化工生产是易产生废气、废水、废渣的过程，为防止污染环境，治理三废是化工生产中的不可忽视的问题，而治理三废的同时，有时又可得到有价值的副产品；
- ⑥ 化工生产是有利于能量综合利用的过程，以节能为主要内容的技术改造，是降低生产能耗，提高经济效益的重要途径。

随着人类生活和生产的不断发展，也带来了市场竞争激烈、自然资源和能源减少、环境污染加剧等问题，化学工业同样面临着这些问题的挑战，节能减排、提高效率，要走可持续发展的道路，更需依赖于科学的不断进步和高技术的发展。

1.2 化工原料、产品及其工艺

化学工业最基本的原料是煤、石油、天然气、化学矿以及农林副产物和海洋资源等，目前，世界上85%左右的能源与化学工业均建立在石油、天然气和煤炭资源的基础上，石油炼制、石油化工、天然气化工、煤化工等在国民经济中占有极为重要的地位。

由于化工生产有不同的加工深度以及化学反应的可逆性，除最基本的原料（或称起始原料）外，化工原料与产品往往是相对的，有些原料与产品也是可以互换的。

化工生产完成由原料到产品的转化要通过化工工艺来实现。化工工艺即化工生产技术，指将原料物质经过化学反应转变为产品的方法和过程，其中包括实现这种转变的全部化学和物理的措施。

对化工工艺的研究、开发和工业化措施，需要应用化学和物理等基础科学理论、化学工程原理和方法、相关工程学的知识和技术，通过分析和综合，进行实践才能获得成功。下面对石油、天然气、煤等原料进行简单的化工工艺过程介绍。

1.2.1 石油及其加工工艺

石油是重要的化工原料，石油化学工业在国民经济中占有重要的地位。在我国，随着大庆、胜利、辽河、华北和中原等油田的相继开发，以及炼油和石油化学工业的发展，使我国化学工业的原料路线和产品结构发生了极大的变化，促进了国民经济的发展。但总体来讲，我国是一个贫油国家，石油产量不能满足国内消费的需求，每年需要进口大量原油，对外依存度已在50%以上。

从油田开采出来的石油称为原油，原油是一种褐黄色或黑色的黏稠液体，具有特殊气味，原油的化学组成非常复杂，主要有碳和氢两种元素所组成的各种烃类，并含有少量的氮、氧、硫化合物。烃类化合物分为烷烃、环烷烃和芳香烃。原油按其组成大体可分为石蜡

基、中间基和环烷基三大类。石蜡基原油含较多的石蜡，烷烃含量超过 50%，密度小，凝固点高，含硫及胶质较少，大庆原油属于此类。环烷基原油含有较多的环烷烃和芳香烃，密度较大，凝固点低，含硫及胶质较多，沥青亦较多。中间基原油的性质介于前两类之间。表 1-1 列出了我国主要原油的一般性质。

表 1-1 我国主要原油的一般性质

原油名称 项 目	大庆原油	大港原油	胜利原油 (孤岛)	任丘原油	中原原油	新疆原油
相对密度(d_4^{20})	0.8601	0.8826	0.9460	0.8837	0.8466	0.8708
黏度(50℃)/mPa·s	23.85	17.37	—	57.1	10.32	30.66
凝固点/℃	31	28	—2	36	33	—15
$w(\text{蜡})/\%$	25.76	15.39	7.0	22.8	19.7	—
$w(\text{沥青质})/\%$	0.12	13.14	7.8	2.5	—	—
$w(\text{胶质})/\%$	7.96		32.9	23.2	9.5	11.3
$w(\text{残炭})/\%$	2.99	3.2	6.6	6.7	3.8	3.31
酸值/mg(KOH)·g ⁻¹	0.014	—	—	—	—	—
$w(\text{灰分})/\%$	0.0027	0.018	—	0.0097	—	—
闪点(开口)/℃	34	<42	—	70	—	5(闭口)
$w(\text{硫})/\%$	—	0.12	2.06	0.31	0.52	0.09
$w(\text{氮})/\%$	0.13	0.23	0.52	0.38	0.17	0.26
原油种类	低硫石蜡基	低硫环烷中间基	含硫环烷中间基	低硫石蜡基	含硫石蜡基	低硫中间基

石油的类别不同，采用的加工方法亦不相同。以石油为原料加工出来的产品甚多，按其主要性质和用途可分为燃料油（汽油、煤油、柴油）、润滑油、石蜡、沥青、石油焦以及基本化工产品六大类。基本化工产品为烯烃（乙烯和丙烯）、芳烃（苯、甲苯、二甲苯）、液化

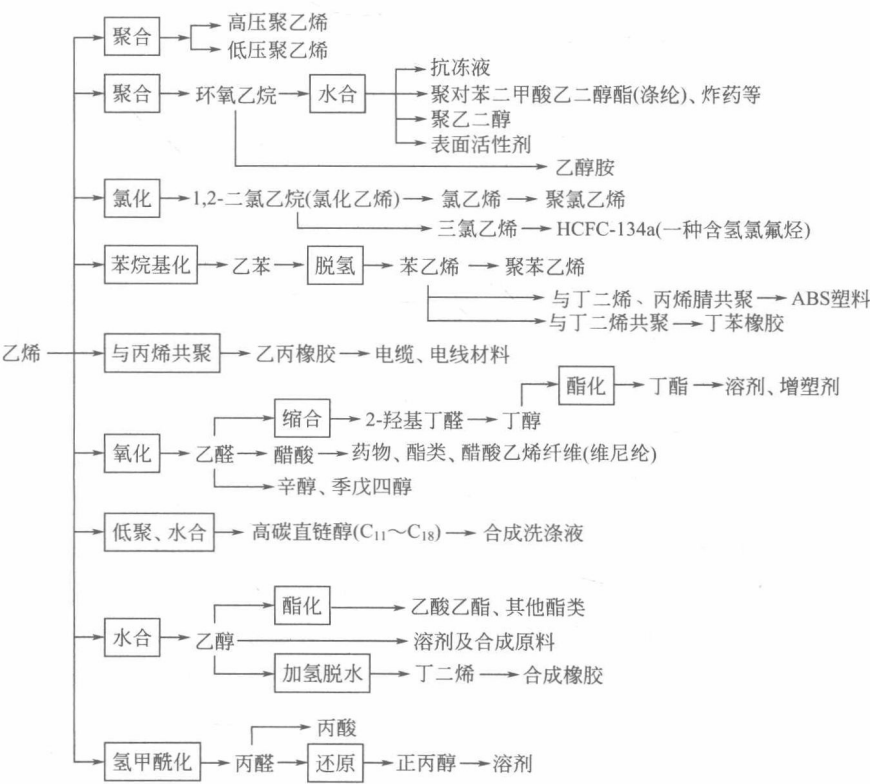


图 1-1 由乙烯出发生产的主要化工产品

石油气和合成气等。以这些物质为原料进一步加工，可以制得各种各样的化工产品和日用产品。

石油经热裂解生成重要的有机化工原料如“三烯”（乙烯、丙烯、丁二烯）、“三苯”（苯、甲苯、二甲苯）等。图 1-1、图 1-2 列举了由重要的有机基础原料出发制备的基本有机化工产品及其深加工产品。

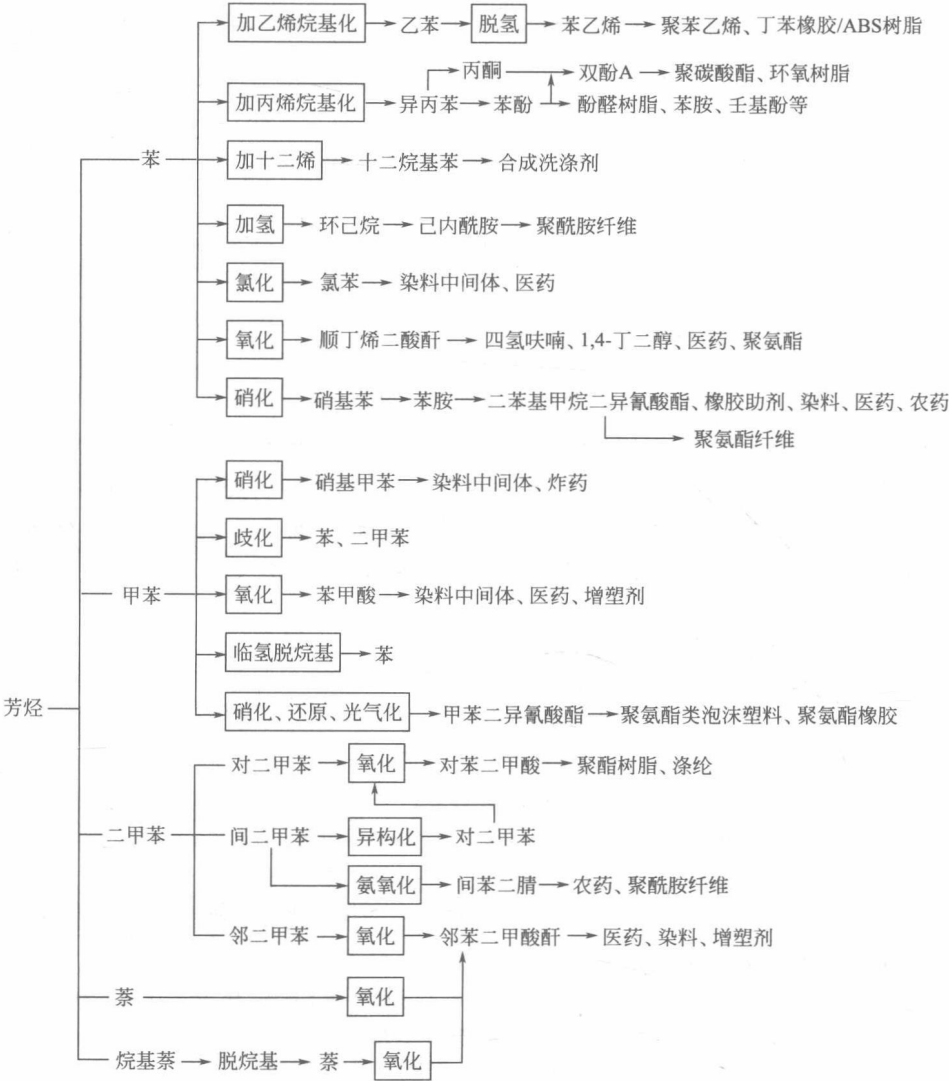


图 1-2 由芳烃出发生产的主要化工产品

为了充分利用宝贵的石油资源，要对石油进行一次加工和二次加工，在生产出汽油、航空煤油、柴油、锅炉燃油和液化气的同时，制取各类化工原料。

原油的常压蒸馏和减压蒸馏过程通常称为石油的一次加工，常减压蒸馏馏分油的进一步化学加工过程称为石油的二次加工。蒸馏是一种利用液体混合物中各组分挥发度的差别（沸点不同）进行分离的方法，是一种没有化学反应的传质、传热物理过程。

石油的二次加工工艺主要包括重整、催化裂化、催化加氢裂化和烃类热裂解这四种化学加工方法。图 1-3 示出了由石油为原料加工制得产品的主要途径。

具体工艺过程将在后面的章节加以详细介绍。

天然气的热值高、污染少，是一种清洁能源，在能源结构中的比例逐年提高。它同时又是石油化工的重要原料资源。我国化工用天然气约占天然气总产量的 22%，合成氨总产能的 20%、甲醇总产能的 32% 是以天然气为原料制得的。天然气作为化工原料时，主要是制取合成气，而进一步加工成各种化工产品；湿天然气和油田气中 C₂ 以上的组分是用于裂解制取乙烯和丙烯的重要原料。用天然气为原料加工的基本化工产品，其成本一般均较低。

由天然气井、油田、煤层中产生的天然气，不宜直接用作化工原料，还需脱除有害组分，并将各组分分离，然后才能将所得各种组分合理利用。图 1-4 示出了通常的天然气初步加工处理工艺流程。

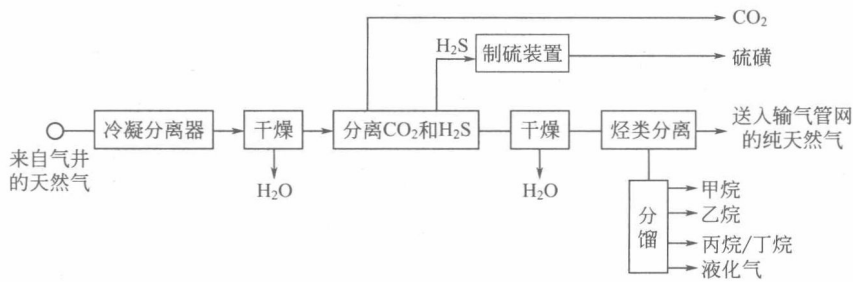


图 1-4 天然气初步加工处理工艺流程

天然气的化学加工的主要途径如图 1-5 所示。

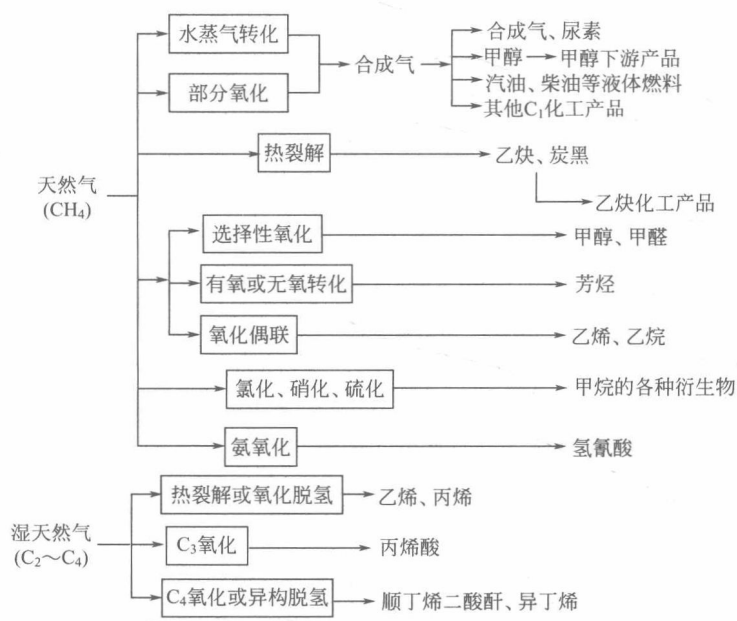


图 1-5 天然气的化学加工的主要途径

1.2.3 煤及其加工工艺

以煤为原料生产化工产品的历史悠久，中国是世界上煤炭资源丰富的国家之一，煤炭储量远大于石油、天然气储量。据估计，目前中国探明的煤炭储量约为 1145 × 10⁸ t，占世界

总量的 13.3%，其中烟煤和无烟煤约占 54%，次烟煤和褐煤约占 46%。

基于中国油气匮乏、煤炭相对丰富的资源禀赋特点，中国煤化学工业将有所发展。特别是新型煤化工，依靠技术革新，可实现石油和天然气资源的补充及部分替代。2009 年，煤制油、煤制烯烃、煤制天然气和煤制乙二醇等被国家确定为重点示范发展方向。2009~2010 年间，国内新型煤化工示范装置陆续建成或试车成功，开始先后进入商业化运行或长周期稳定运行。我国现代煤化工在核心技术工程化、关键设备国产化以及大型示范项目建设等方面取得了举世瞩目的成就。我国煤直接液化、间接液化制油以及煤制甲醇转烯烃等多项煤化工核心技术水平已位居世界领先地位，总体煤化工技术水平进入世界先进行列。但在工艺技术成熟度、水资源消耗、二氧化碳排放、环境承载力和能源效率等方面仍然有进一步提升的空间。

煤的品种很多，其结构也很复杂。煤的主要成分是碳、氢和氧，并含有少量的氮、硫、磷等物质组成的有机化合物。各种煤所含的碳、氢、氧元素组成列于表 1-3。

表 1-3 不同煤的主要元素组成

煤 的 种 类	C(质量分数)/%	H(质量分数)/%	O(质量分数)/%
泥煤	60~70	5~6	25~35
褐煤	70~80	5~6	15~25
烟煤	80~90	4~5	5~15
无烟煤	90~98	1~3	1~3

从表 1-3 中的数据看出，煤中的碳含量由泥煤至无烟煤逐渐在增大，而产地不同，各种元素的含量略有不同。作为化工原料，要求煤中的碳含量高，而硫含量低。碳含量为 84% 的煤称为标准煤，各种煤与标准煤可以按碳含量进行折算。

煤的分子结构随煤化程度的加深而愈来愈复杂。但都以芳核结构为主，还具有烷基侧链

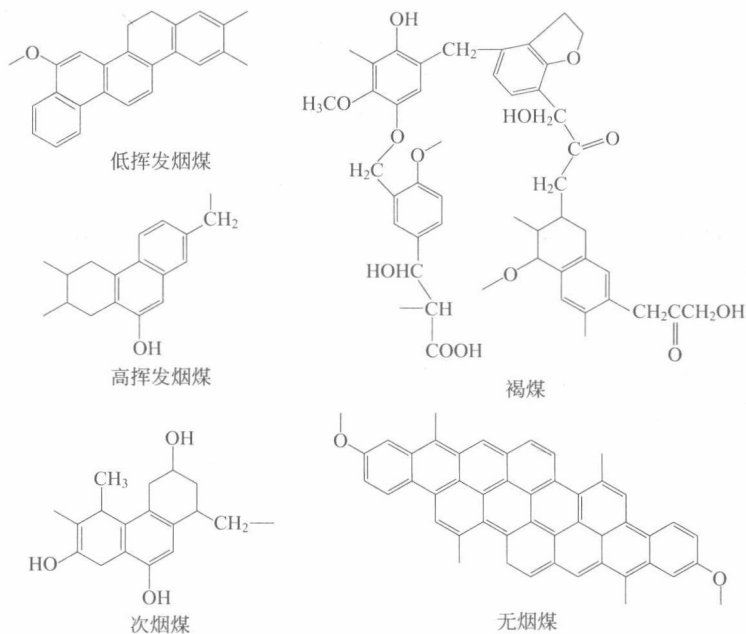


图 1-6 不同类型煤的基本结构单元示意图

和含氧、含氮、含硫基团。近似组成为 $(C_{135}H_{97}O_9NS)$ 。图 1-6 示出了某些煤种的基本结构单元。由于煤中含有大量的芳核结构，以它为原料来制取芳烃、稠环和杂环等类化合物（如苯类、酚类、喹啉、吡啶、呋唑等），要比石油方便。目前世界上由煤得到的苯约占苯总产量的 25%，萘约占萘总产量的 85%，蒽、苊、芘占其总产量的 90% 以上，呋唑、喹啉均占 100%，炭黑占其总产量的 25%。

在煤化工范畴内的煤加工过程主要有煤的干馏、气化、液化等。

煤的干馏是在隔绝空气的条件下加热煤，使其分解生成焦炭、煤焦油、粗苯和焦炉气的过程，也称为煤的热解或热分解。

煤干馏过程又分为高温干馏和低温干馏。煤在炼焦炉中隔绝空气加热到 1000°C 左右，经过干馏的一系列阶段，最终得到焦炭，该过程称为高温干馏或高温炼焦或简称炼焦。煤在终温 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下进行的干馏过程，产生半焦、低温焦油和煤气等产物称为低温干馏。

煤的气化过程是一个热化学过程，它是以煤或煤焦（半焦）为原料，以氧气（空气、富氧或纯氧）、水蒸气或氢气等作为气化剂（或称气化介质），在高温（ $900\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ）通过化学反应把煤或煤焦中的可燃部分转化为气体的过程。气化时所得到的气体称为煤气，其有效部分包括一氧化碳、氢气和甲烷等。

煤通过化学加工转化为液体燃料的过程称为煤的液化。煤液化分为直接加氢液化和间接液化两类。煤直接加氢液化是在高压（ $10\sim 20\text{MPa}$ ）、高温（ $420\sim 480^{\circ}\text{C}$ ）和催化剂作用下转化成液态烃的过程；若将煤预先制成合成气，然后在催化剂的作用下使合成气转化成烃类燃料、含氧化合物燃料的过程，则称为煤的间接液化。

煤的加工利用主要途径及产品示于图 1-7。

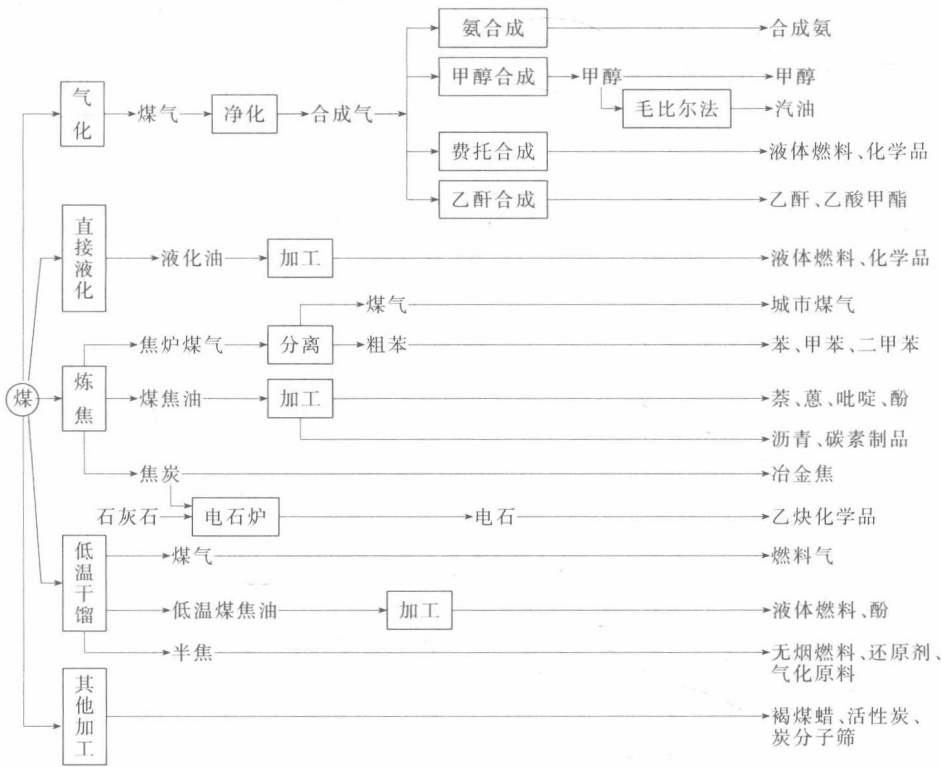


图 1-7 煤的加工利用主要途径及产品