

化工行业 大气污染控制

HUAGONG HANGYE
DAQI WURAN KONGZHI

李凯 宁平 梅毅 王驰 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

化工行业大气污染控制

李 凯 宁 平 梅 毅 王 驰 著



北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2016

内 容 提 要

本书从化工行业气态污染物的污染现状及特点出发,重点论述了化工行业(燃料化工、无机化工、基础有机化工、精细化工、高分子化工等)气态污染物的治理技术,并针对不同的气态污染物,详述了具体的治理方法。

本书可供环境、化工等专业的师生使用,也可供从事相关专业的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工行业大气污染控制/李凯等著. —北京:冶金工业出版社, 2016. 1

ISBN 978-7-5024-7103-3

I. ①化… II. ①李… III. ①化学工业—空气污染控制 IV. ①X51

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 319299 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7103-3

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2016 年 1 月第 1 版, 2016 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 17.5 印张; 342 千字; 270 页

36.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

化工行业在各国的国民经济中占有重要地位，是许多国家的基础产业和支柱产业。化学工业的发展速度和规模对社会经济的各个部门有直接的影响，世界化工产品年产值已超过15000亿美元。由于化学工业门类繁多、工艺复杂、产品多样，生产中排放的污染物种类多、数量大、毒性高，因此成为环境的污染大户。同时，化工产品在加工、贮存、使用和废弃物处理等各个环节，都有可能产生大量有毒物质而影响生态环境、危及人类健康。我国作为世界上最大的发展中国家，环境污染和资源紧缺问题正困扰着社会、经济、环境的和谐发展。因此，化学工业发展走可持续发展道路对于人类经济、社会发展具有极其重要的现实意义。

全书共分为9章。第1章论述了化工行业的发展现状、气态污染物的来源分类及清洁生产技术；第2章论述了气态污染物的常用处理技术及处理设备；第3章介绍了化工工业废气中粉尘颗粒的去除技术；第4章详述了化工行业中主要的气态污染物的处理技术；第5章详述了染料化工行业中大气污染的控制技术；第6章详述了无机化工行业中大气污染的控制技术；第7章详述了基础有机化工行业中大气污染的控制技术；第8章详述了精细化工与高分子化工行业中大气污染的控制技术；第9章详述了其他有毒、危险气体污染物的控制技术。

本书由昆明理工大学环境科学与工程学院、化学工程学院的相关教师共同编著，其中，第1章、第2章、第4章、第6章由昆明理工大学环境科学与工程学院的李凯编写；第5章、第8章由昆明理工大学化

学工程学院的梅毅教授编写；第3章、第7章、第9章由昆明理工大学化学工程学院的王驰编写。昆明理工大学环境科学与工程学院的宁平教授为本书的撰写提出了指导性意见。除以上主要编著者外，在本书的编写过程中，昆明理工大学环境科学与工程学院的孙鑫、宋辛、刘贵、刘烨、郭惠斌、李山、张贵剑、黄彬、王英伍、刘思健、张瑞元、阮昊天等老师和同学在查阅资料、文本编排、文字校正等方面也付出了艰辛的劳动。

本书可为研究工业废气处理的科研人员、从事环境废气治理的工程技术人员使用，也可供与环境工程和环境科学相关的科研设计单位、环境咨询单位及相应专业的管理、设计人员参考，并可作为高等院校相关专业的教学参考书。

在编写过程中，许多院校、研究单位和相关的专家教授给予了大力支持和帮助，在此致以衷心的感谢！由于编者水平有限，书中如有缺点、错误，望广大读者批评、指正。

编 者

2015年9月

目 录

1 绪论	1
1.1 化工行业概述	1
1.1.1 化工行业的分类及主要产品	1
1.1.2 化工行业现状	4
1.2 化工行业大气污染概述	10
1.2.1 化工行业主要气态污染物的来源及分类	10
1.2.2 化工行业主要气态污染物的性质及危害	12
1.3 中国化工行业大气污染控制的管理制度	17
1.3.1 我国大气质量概况	18
1.3.2 我国大气污染控制	19
1.4 清洁生产技术	20
1.4.1 清洁生产概述	20
1.4.2 审核程序	26
参考文献	28
2 气态污染物处理技术基础	31
2.1 吸收法	31
2.1.1 吸收法基本概念	31
2.1.2 吸收法设备配置及其处理工艺	32
2.1.3 吸收设备	35
2.1.4 吸收剂的制备和再生	36
2.1.5 吸收法案例分析	36
2.2 吸附法	38
2.2.1 吸附法基本概念	38
2.2.2 吸附工艺流程与操作要求	42
2.2.3 吸附剂再生	43
2.2.4 操作条件	43
2.2.5 吸附法处理气态污染物的案例	43
2.3 热分解	45

2.3.1 热分解基本概念	45
2.3.2 热分解工艺流程	45
2.3.3 热分解法处理气态污染物的案例	47
2.4 催化转化	48
2.4.1 催化剂基本概念	48
2.4.2 催化反应器的结构类型	49
2.4.3 气态污染物的催化净化工艺	50
2.4.4 催化转化法的优点	50
2.4.5 催化转化法在大气污染控制方面的应用	50
2.4.6 催化转化法处理气态污染物的案例	51
2.5 等离子体技术	51
2.5.1 等离子体技术的基本概念	51
2.5.2 等离子体技术在处理气态污染物中的应用	54
参考文献	56
3 除尘技术基础	58
3.1 粉尘颗粒的来源及性质	58
3.1.1 粉尘颗粒的来源	58
3.1.2 粉尘颗粒的性质及危害	58
3.2 机械除尘技术	60
3.2.1 重力除尘技术	60
3.2.2 惯性除尘技术	63
3.2.3 旋风除尘技术	65
3.3 电除尘技术	67
3.3.1 电除尘器的分类	69
3.3.2 除尘过程	71
3.4 袋式除尘技术	75
3.4.1 袋式除尘技术的原理	76
3.4.2 袋式除尘器的分类	76
3.4.3 日常运转	76
3.4.4 日常运行	77
3.4.5 防爆	78
3.4.6 清灰方法	81
3.5 湿式除尘技术	81
参考文献	83

4 化工行业主要气态污染物处理技术	85
4.1 化工行业中二氧化硫气体污染物控制	85
4.1.1 SO_2 的性质、来源及危害	85
4.1.2 燃料脱硫	87
4.1.3 烟气脱硫技术	88
4.2 化工行业中氮氧化物气体污染控制	97
4.2.1 氮氧化物的性质、来源及危害	97
4.2.2 改进燃烧技术	100
4.2.3 烟气脱硝技术	105
4.3 化工行业中 SO_2 、 NO_x 联合脱除技术	121
4.3.1 湿式烟气同时脱硫脱硝技术	121
4.3.2 干式一体化脱硫脱硝技术	122
参考文献	125
5 燃料化工行业中大气污染控制	127
5.1 石油化工行业中大气污染控制	127
5.1.1 石油化工行业概述	127
5.1.2 石油化工行业 VOCs 的脱除技术	128
5.1.3 石油化工行业硫化氢气体的脱除技术	138
5.1.4 石油化工行业乙烯的回收技术	142
5.2 煤化工行业气体污染物控制技术	145
5.2.1 煤化工行业主要气体污染物概述	145
5.2.2 煤化工行业中煤气净化与分离技术	145
5.2.3 煤化工行业中二氧化碳的分离技术	151
参考文献	157
6 无机化工行业中大气污染控制	159
6.1 无机化工行业概况	159
6.1.1 无机化工行业定义及分类	159
6.1.2 产生的主要污染物及其危害	159
6.2 氯碱工业气体污染物控制技术	160
6.2.1 氯碱行业现状	160
6.2.2 主要生产工艺及污染物	164
6.2.3 主要采取的处理措施	166
6.2.4 存在问题	166

6.2.5 技术经济评价及国外差距	167
6.3 合成氨工业气体污染物控制技术	168
6.3.1 合成氨工业现状	168
6.3.2 主要生产工艺及污染物	172
6.3.3 主要采取的处理措施	176
6.4 磷化工工业气体污染物控制技术	177
6.4.1 磷化工工业现状	177
6.4.2 主要生产工艺及污染物	181
6.4.3 采取的主要处理措施	182
6.5 其他无机化工工业气体污染物控制技术	183
6.5.1 硫酸工业	183
6.5.2 纯碱工业	187
6.5.3 化肥工业	188
6.5.4 无机盐工业	189
参考文献	190
7 基础有机化工行业大气污染控制	191
7.1 基础有机化工概述	191
7.1.1 基础有机化工的定义	191
7.1.2 我国主要基础有机化工行业	191
7.1.3 基础有机化工行业产生的主要污染物及其危害	192
7.1.4 基础有机化工行业污染物排放指标	203
7.2 制氢工业气体污染物控制技术	206
7.2.1 行业现状	206
7.2.2 工艺流程与产生的主要污染物	206
7.2.3 制氢工业气体污染物控制方法	210
7.3 乙炔工业气体污染物控制技术	214
7.3.1 行业现状	214
7.3.2 工艺流程与产生的主要污染物	215
7.3.3 乙炔工业气体污染控制方法	217
参考文献	221
8 精细化工与高分子化工行业大气污染控制	222
8.1 精细化工与高分子化工行业概述	222
8.1.1 精细化工的定义与分类	222

8.1.2 精细化工发展历程	223
8.1.3 绿色精细化工	224
8.2 传统精细化工气体污染物控制技术	230
8.2.1 染料与涂料行业气体污染物控制技术	230
8.2.2 橡胶与塑料行业气体污染物控制技术	232
8.2.3 人造革与合成革行业气体污染物控制技术	233
参考文献	234
9 其他有毒或危险气体污染物控制	238
9.1 化工行业中有毒或危险气体概述	238
9.1.1 化工行业中有毒或危险气体的来源和分类	238
9.1.2 化工行业中有毒或危险气体的性质及危害	239
9.2 化工行业中有毒或危险气体污染物的治理措施	243
9.2.1 化工行业中氯气控制技术	243
9.2.2 含氯化氢废气的净化与综合利用	249
9.2.3 化工行业中砷化物控制技术	251
9.2.4 化工行业中 HCN 控制技术	256
9.2.5 化工行业中气态 Hg 控制技术	258
9.2.6 化工行业中二噁英控制技术	261
9.2.7 化工行业中气态氟化物控制技术	263
9.2.8 化工行业中其他有机硫控制技术	266
参考文献	269



绪 论

1.1 化工行业概述

1.1.1 化工行业的分类及主要产品

关于化工的分类,目前没有一个完全统一的标准,有的将化工行业划分为三大类:石油化工、基础化工以及化学化纤。其中基础化工再分为九小类:化肥、有机品、无机品、氯碱、精细与专用化学品、农药、日用化学品、塑料制品以及橡胶制品。有的将化工行业分为有机化工和无机化工两大类。本书将化工行业分为无机化工、有机化工、精细化工及燃料化工。

1.1.1.1 无机化工

(1) 酸类:包括盐酸、硝酸、硫酸等。化工行业有“三酸二碱”之称,其中的“三酸”即指此三酸。

1) 盐酸:主要用于制造氯化物(如:氯化铵、氯化锌等)的原料,用于染料和医药,也用于聚氯乙烯、氯丁橡胶和氯乙烷的合成,还用于湿法冶金和金属表面处理,在石油工业也有大量应用。另外,还用于印染工业、制糖、制革和离子交换树脂的再生等。目前我国年产量在 500 万吨以上。

2) 硝酸:硝酸是用途很广的化工基本原料,是制造化肥、染料、炸药、医药、照相材料、颜料、塑料和合成纤维等的重要原料。目前我国年产量在 110 万吨左右。

3) 硫酸:硫酸是重要的基本化工原料。我国硫酸生产发展很快,产量位居世界前三位。

(2) 碱类:纯碱(碳酸钠)和烧碱(氢氧化钠)(二碱)。

1) 纯碱:纯碱是基本化工原料之一,广泛用于化工、冶金、国防、建材、农业、纺织、制药和食品等工业,其耗量较大,属于大宗化工产品。我国产量位居世界前三位。

2) 烧碱:氯碱工业已有近百年的历史,是基础化学工业,也是经历过重大技术变革至今日臻成熟的大吨位产品工业。烧碱在化学工业上用于生产硼砂、氰化钠、甲酸、草酸和苯酚等,还用于造纸、纤维素浆粕的生产、用于肥皂、合成洗涤剂、合成脂肪酸的生产以及玻璃、搪瓷、制革、医药、染料和农药等等。

(3) 无机盐及化合物类:此类产品约有 530 余种,主要有钡化合物(15

种)、硼化合物(42种)、溴化合物(10种)、碳酸盐(20种)、氯化物及氯酸盐(44种)、铬盐(12种)、氰化物(17种)、氟化合物(22种)、碘化合物(98种)、镁化合物(7种)、锰盐(14种)、硝酸盐(16种)、磷化合物及磷酸盐(66种)、硅化合物及硅酸盐(40种)和硫化物及硫酸盐(56种)以及钼、钛、钨、钒、锆化合物等等。

(4) 化肥类:主要是氮肥、磷肥和复合肥。氮肥:合成氨,尿素。磷肥:过磷酸钙等。钾肥。复合肥:硝酸磷肥,磷酸铵肥。

(5) 气体产品:主要有二氧化碳、氢气、氮气、氧气和各种惰性气体等。

(6) 其他无机产品:主要有氧化物、过氧化物、氢氧化物、稀土元素化合物和单质等(约有100多种)。

1.1.1.2 有机化工

(1) 基本有机原料:这是有机化工产品的主要部分,品种较多(约有1500种左右),产量也比较大,主要包括以下几大类:

1) 脂肪族化合物:分为脂肪族烃类(如:乙烯、乙炔等)、脂肪族卤代衍生物(如:氯乙烯、四氟乙烯等)、脂肪族的醇、醚及其衍生物(如:酒精)、脂肪族醛、酮及其衍生物(如:甲醛)、脂肪族羧酸及其衍生物(如:醋酸、乙酸乙烯酯等)、脂肪族含氮化合物、含硫化合物和脂环族化合物及其衍生物等。

2) 芳香族化合物:和脂肪族一样,包括芳香族的烃类,醇、醛、酮、酸、脂及其衍生物等各类,不再列举。

3) 杂环化合物:如各种呋喃、咪唑、吡啶等等。

4) 元素有机化合物、部分助剂及其他:如防老剂、促进剂、甲基氯硅烷、电石及明胶等。

(2) 合成树脂及塑料:目前国内生产的有18大类约200个品种,其中聚烯烃7种,聚氯乙烯6种,苯乙烯类4种,丙烯酸类4种,聚酰胺类15种,线型聚酯聚醚类13种,氟塑料11种,酚醛树脂及塑料16种,氨基塑料4种,不饱和聚酯9种,环氧树脂4种,聚氨酯塑料及部分主要原料12种,纤维素塑料6种,聚乙烯醇缩醛2种,呋喃树脂3种,耐高温聚合物7种,有机硅聚合物13种,离子交换树脂及离子交换膜约20余种。2016年我国树脂和聚合物的总产量预计可达1600万吨,其中产量最大的三种树脂:聚乙烯树脂约400万吨,聚氯乙烯树脂和聚丙烯树脂都在400万吨以上。

(3) 合成纤维:随着民用和各行各业需求的不断提高,化纤的品种和产量也在迅速增加。合成纤维中产量最大的是涤纶,其次是胶粘纤维和腈纶,再次是丙纶、锦纶、维纶等。

(4) 化学医药:医药是品种较多更新换代较快的一大类产品,国内产量不断增加。

(5) 合成橡胶：又称人造橡胶，是人工合成的高弹性聚合物，也称合成弹性体。产量仅低于合成树脂（或塑料）、合成纤维。根据化学结构可分为烯烃类、二烯烃类和元素有机类等。重要的品种有丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、聚硫橡胶、聚氨基甲酸酯橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、硅橡胶、氟橡胶等。

(6) 炸药、油脂、香精、香料和其他。需要说明的是在有机化工类别中，不完全是有机产品，也有一些无机化工产品，例如在医药中就有不少是无机产品，炸药中也有无机产品。

1.1.1.3 精细化工

生产精细化学品的工业称为精细化学工业，简称精细化工。我国的精细化学品包括下列各类：

(1) 化学农药：按功能可分为杀虫剂、杀菌剂和除草剂，按种类可分为有机磷农药和有机氯农药。

(2) 颜、染料：包括油漆、油墨、染料、涂料和颜料。

(3) 化学试剂：它是科学研究和分析测试必备的物质条件，也是新兴技术不可缺少的功能物料。该类物质的特点是品种多、纯度高、产量小。

(4) 助剂：包括表面活性剂、催化剂、添加剂和各种助剂等。

1) 表面活性剂的种类很多，一般分为阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂，此外，还有两性表面活性剂，其用途广泛。

2) 催化剂又称触媒，一类能够改变化学反应速度而本身不进入最终产物的分子组成中的物质。常用的有金属催化剂、金属氧化物催化剂、硫化物催化剂、酸碱催化剂、络合催化剂、生物催化剂等。多数具有工业意义的化学转化过程是在催化剂作用下进行的。

3) 添加剂主要是食品添加剂和饲料添加剂。

4) 助剂的品种很多，可分为印染助剂，塑料助剂，橡胶助剂，水处理剂，纤维抽丝用油剂，有机抽提剂，高分子聚合物添加剂，皮革助剂，农药用助剂，油田用化学品，混凝土用添加剂，机械、冶金用助剂，油品添加剂，炭黑，吸附剂，电子工业专用化学品，纸张用添加剂，填充剂、乳化剂、润湿剂、助熔剂、助溶剂、助滤剂、辅助增塑剂和溶剂等。用量较大的有印染助剂和橡胶助剂。

(5) 胶黏剂：此类产品虽然产量不大，但是功用不小，且无可替代。胶黏剂可分为八大类，即通用黏合剂、结构黏合剂、特种黏合剂、软质材料用黏合剂、压敏黏合剂及胶黏带、热熔黏合剂、密封材料和其他黏合剂。

(6) 信息用化学品和功能高分子材料：包括感光材料、磁性记录材料等能接受电磁波的化学品、功能膜和偏光材料等。

1.1.1.4 按原料分类的化工

化工行业按原料可分为石油化工和煤化工：

(1) 石油化工：以石油和天然气为原料。范围广、产品多。原油经过裂解（裂化）、重整和分离，提供基础原料如乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯和萘等。这些基础原料可以制得各种基本有机原料如甲醇、甲醛、乙醇、乙醛、醋酸、异丙醇、丙酮和苯酚等。基础原料和基本有机原料经过合成和加工，又可制得合成材料如合成树脂、塑料、合成橡胶、合成纤维、合成纸、合成木材、合成洗涤剂以及其他有机化工产品如胶黏剂、医药、炸药、染料、涂料和溶剂等。油田气可直接用于制造化学产品，也可用作裂解（裂化）原料。天然气可直接用于制炭黑、乙炔、氰化氢和甲烷衍生物。油田气和天然气还可用于制合成气（一氧化碳和氢气），以供氨和脂肪族醇、醛、酮、酸等的合成。

(2) 煤化工：煤化工是经化学方法将煤炭转换为气体、液体和固体产品或半产品，而后进一步加工成一系列化工产品。从广义上讲还包括以煤为原料的合成燃料工业。在煤的各种化学加工过程中，焦化是应用最早且至今仍然是重要的方法，目的是制取焦炭的同时制取煤气和煤焦油（其中含有各种芳烃化工原料）。电石化学是煤化工中的一个重要领域。用电石制取乙炔，生产一系列有机化工产品（如：聚氯乙烯、氯丁橡胶、醋酸、醋酸乙烯酯等）和炭黑。煤气化在煤化工中占有特别重要的地位。现在煤气化主要用于生产城市煤气和各种工业用燃料气，也用于生产合成气制取合成氨、甲醇等化工产品。通过煤的液化和气化生产各种液体燃料和气体燃料，利用碳化学技术合成各种化工产品。随着世界石油资源不断减少，煤气化技术的改进，煤化工具有广阔的前景。

1.1.2 化工行业现状

1.1.2.1 石油化工现状及发展趋势

石油化学工业简称石油化工，是化学工业的重要组成部分，由于石油化工技术涉及范围广泛，石油化工产值在国民经济的发展中具有重要作用，占有较大GDP份额，是我国的支柱产业部门之一。石化产业包括石油炼制和石油化学工业，是以石油、天然气为原料生产石油产品和石油化工产品的能源和原材料加工产业。石油产品又称油品，主要包括各种燃料油（汽油、煤油、柴油等）和润滑油以及液化石油气、石油焦炭、石蜡、沥青等。生产这些产品的加工过程即为石油炼制，简称炼油。石油化工产品以炼油过程提供的原料油进一步化学加工获得，主要分为三大合成材料，即橡胶、塑料（合成树脂）、合成纤维，以及基本有机原料等。有机原料主要包括乙烯、丙烯、甲醇、丁醇/辛醇、苯酚/丙酮、双酚A、顺酐、醋酸、丙烯酸及酯、甲乙酮、环氧丙烷、脂肪醇、甲醛、甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）等。

石化产品的作用主要体现在以下三个方面：（1）以汽油、柴油、煤油等石化产品为主的能源在整个能源结构中占据着重要的地位。自20世纪60年代起，

石油在世界一次能源消费结构中的比例达到 40% 以上,成为现代工业和经济发展的主要动力;(2)石化产品是材料工业的重要原料。以石化产品衍生的烯烃产业链、芳烃产业链几乎覆盖了所有工业与民用材料的生产领域;(3)石化产品用途十分广泛。除了作为燃料的汽油、煤油、柴油等石化产品外,合成树脂、合成纤维、合成橡胶等石化产品还广泛应用于工业、农业、国防、科技和人民生活等各个领域。石油和化工上下游资本分布:勘探开发 46%,炼油经销 31%,石油化工 14%。石油化工产品行业的比重是不容小视的。

我国石化工业的产业特征是接近消费领域,属于快速成长的行业。但我国石油化工产品行业目前面临最直接、最大的问题是生产还不能完全满足国内市场需求。以有机原料举例说明,2009 年我国 14 种有机化工原料的平均市场满足率仅为 73.9%,产品大量依赖进口,在一定程度上制约了下游石化及化工行业的发展。

分析现状,今后几年石油化工产品行业的发展重点应为:大力发展石油化工有机原料及中间体,合成材料和精细化工产品;为国民经济支柱产业的发展服务,提供所需的配套化工产品;发展高新技术产业,努力开拓高附加值和高技术含量的化工产品。

A 石油化工产品生产现状

与往常的产业理念有所不同,不再仅仅在产品的数量、原料、能量消耗上有所追求,为了得到更好的产品品质和更加低廉的产品价格,化学功能、分子设计已逐渐成为新型石化产业的核心。当前,对热点石油化工产品生产的工艺路线和特点分析如下。

(1) 甲基丙烯酸甲酯。工艺方法为异丁烯氧化法(I-C₄法),其特点是异丁烯氧化法技术先进,成熟,原料异丁烯易得,生产过程简单,成本低,具有一定的竞争力。

(2) 顺酐。工艺方法为正丁烷氧化法,其特点是正丁烷原料价廉,污染少,操作费用低。我国正丁烷作为民用液化气,而苯价格较低,故苯法顺酐也将继续存在。

(3) 1,4-丁二醇。工艺方法为 BP/鲁奇 Geminox 工艺,其特点是工艺流程短,投资少,维修费用低,催化剂选择高,寿命长,副产物少,顺酐几乎可全部转化为丁二醇。正丁烷-顺酐-丁二醇联合工艺生产成本低,竞争力强。

(4) 醋酸/醋酐。工艺方法为甲醇和乙酸的 CO 羰基合成法,其特点是采用“碳一化学”路线,技术水平先进,主原料煤或天然气供应充足,工艺流程短,产品质量好,消耗低,“三废”少,可得到乙酸/醋酐的联合产品。

(5) 苯酚。工艺方法为沸石催化异丙苯法,其特点是异丙苯法技术有较大发展,突出技术为沸石分子筛催化法和己二胺法,该技术产品纯度高,装置腐蚀

小,几乎无污染,成本低;另外,不联产丙酮的技术也日益受到重视。

(6) 苯酐。工艺方法为邻二甲苯固定床法,其特点是工艺技术改进,包括:低能耗,低费用,低空烃比,高收率催化剂,大型化反应器。

(7) 乙酸乙烯。工艺方法为流化床乙烯法,其特点是投资费用低,气相法选择较高,原料价格较低,天然气乙炔法污染较小。

(8) 二甲醚。工艺方法为合成气一步法,其特点是流程简单合理,设备少,投资少,大规模装置经济性好。

(9) 1,3-丙二醇。工艺方法为环氧乙烷两步法,其特点是工艺技术成熟先进,生产成本低,催化剂可回收利用,适合有环氧乙烷的情况下选用。

(10) 聚对苯二甲酸丙二醇。工艺方法为 PTA 直接酯化法,其特点是生产工艺合理,生产流程短,投资少,生产效率高,不使用甲醇,可简化回收过程,减少环境污染,生产安全,原料及能耗低,成本低。

(11) 环保型醛胶。工艺方法为单釜间歇式工艺,其特点是生产工艺不断改进,游离甲醛降低,树脂质量提高,环保型醛胶需求越来越多。

(12) 双酚 A。工艺方法为离子交换树脂法,其特点是不用酸性腐蚀介质,产品质量高,操作简单,生产稳定,“三废”少。

(13) 聚四亚甲基乙二醇醚-四氢呋喃。工艺方法为糠醛或顺酐法,其特点是工艺路线成熟,原料易得,价格低廉,生产成本较低,特别是在农产品丰富的地区,优势突出。

(14) 聚四亚甲基乙二醇醚-聚(四亚甲基醚)二醇。工艺方法为多氟磺酸催化剂聚合法,其特点是工艺相对简单,一次性投资费用少,避免了污水处理问题,不需防腐处理,节省投资,聚合催化剂可以回收利用,降低了生产成本。

(15) 碳酸二甲酯。工艺方法为甲醇氧化羰基法,其特点是规模大,单位投资低,环境污染小,生产安全性高,产品成本较低,是主要的生产方法。

B 几种石油化工产品生产的绿色新工艺

(1) 乙烯、丙烯生产技术。目前全世界年产近一亿吨乙烯,主要以石脑油(或乙烷)为原料,采用蒸汽裂解技术生产。以石油为原料时,乙烯收率约为 30% (质量分数),丙烯收率约为 15%,乙烯+丙烯的总收率约 45%。

韩国 LG 公司研究开发成功的石油催化裂解技术与现有蒸汽裂解相比,乙烯收率可提高 20%,丙烯收率可提高 10%。

我国石油化工科学研究院(RIPP)研究开发成功的催化热裂解制取乙烯、丙烯的催化热裂解(CPP)技术,在大庆炼化分公司流化床装置上进行工业试验,取得较好的结果。用 45% 大庆蜡油(VGO)和 55% 大庆减压渣油为原料,采用 L 酸/B 酸较高的专用催化剂 CEP,分别进行了以生产乙烯和丙烯为目的的两种方案的试验。以生产乙烯为目的时,乙烯收率为 20.37%,丙烯收率为

18.23%；以生产丙烯为目的时，乙烯收率为9.77%，丙烯收率为24.6%。这一技术由于原料价廉、易得，有一定的推广市场。

将 C_4 、 C_5 通过歧化反应制取乙烯、丙烯是增产烯烃的重要研究之一。Lummus公司的Triolefins工艺采用含钨催化剂和并联固定床反应器，以乙烯和丁烯为原料，在330~400℃气相反应，可增产丙烯58%。

(2) 芳烃生产技术。近年来，对芳烃生产技术也进行了很多研究开发，并取得了一些进展。以乙苯/苯乙烯为例，国内研究开发成功的催化干气和苯气相法生产乙苯的技术已实现工业化。但引进的液相法生产乙苯技术，则是采用沸石作催化剂。

近年来研究发现，以MCM-22沸石为烷基化催化剂，ZSM-5分子筛为烷基转移催化剂，乙苯选择性大于93%，乙基化选择性为99.9%，二甲苯含量小于0.02%。这一结果优于仅使用沸石催化剂的水平。Chang C. D.等采用 WO_3/ZrO_2 作催化剂，低温液相下烷基化也取得了很好的结果。乙烯转化率达97.1%，反应产物中没有二甲苯。

(3) 环氧丙烷。工业生产环氧丙烷的传统方法是氯醇法和乙苯（或异丁烷）共氧化法，这两种方法存在污染环境或投资较高的问题。Enichem公司研究成功了使用含Ti的TS-1分子筛催化剂、 H_2O_2 为氧化剂、丙烯环氧化制备环氧丙烷的技术，这种技术不污染环境，但由于 H_2O_2 价格较贵，至今未见工业化报道。Wu使用Ti-MWW催化剂，丙烯环氧化制备环氧丙烷，其结果明显优于TS-1分子筛催化剂。

(4) 1,4-丁二醇。1,4-丁二醇的生产方法是甲醛-乙炔法和顺酐加氢法两种。以下主要介绍近期研究的新技术。Dow化学公司以丁二烯为原料，经环氧化制得1,2-环氧丁烯（EPB），以超稳分子筛为催化剂，碘化钾为助催化剂水解EPB得1,4-丁烯二醇，加氢后得1,4-丁二醇。EPB水解时，转化率达97.8%，1,4-丁二醇的选择性为73.9%。伊斯曼化学公司采用四烷基碘化铵和氢碘酸为催化剂，在pH值为7.3~7.4条件下水解EPB，EPB转化率为12.03%，1,4-丁二醇的选择性为88%。以上两种方法比日本三菱化成公司的丁二烯与乙酸乙酰比，二段加氢水解制1,4-丁二醇的方法更易工业化。

(5) 烯烃。 α -烯烃，特别是 $C_6 \sim C_{12}$ 的 α -烯烃是重要的有机化工原料。目前工业上采用的生产方法产物分布较宽，通常得到的是 $C_4 \sim C_{28}$ 的 α -烯烃，其中有些 α -烯烃的价值有限。Phillips公司研究开发成功的乙烯三聚制1-己烯技术。1-己烯的选择性可达93%~95%，这一技术现已实现工业化。近来BP公司研究成功的双膦配体铬催化剂，乙烯三聚可以得到几乎百分之百的1-己烯。

除此之外，在基本有机原料工业中，乙酸生产技术预计今后一段时间仍以甲